

玻璃化学



[苏] A. A. 阿本 著
谢于深 许超 译
张后尘 校

中国建筑工业出版社

玻 璃 化 学

[苏] A.A.阿本 著

谢于深 许 超 译

张后尘 校

中国建筑工业出版社

本书阐述了玻璃态的一般概念、现代玻璃结构理论、能成玻璃态的结晶化合物的结构特性。以及无机玻璃按成分的分类和性质。书中着重论述了硅酸盐玻璃性质随成分变化的一般规律，指出结构因素对玻璃性质（配位效应、中和效应、碱抑制效应及氧原子活性等的影响），探讨了玻璃的稳定现象及与此相反在一定热处理制度下的破坏现象。本书还论述了硅酸盐玻璃若干性质的定量计算方法，采用这种方法无需通过实验便可确定具有预定性质的成分。提出了在比较复杂的情况下定性预测各氧化物对玻璃性质影响的方法。

本书反映了1974年前玻璃物理化学领域内新成就，可供化学专业和硅酸盐专业的科研人员和工程技术人员使用，也可用作这些专业的大学教科书。本书第一版于1970年出版。现据1974年第二版修订本译出。

本书翻译分工为：谢于深译序言、第一、二、三、四、五、六、七、十一章和第八章一、二中的1、2、3；许超译第九章、十章和第八章中的4、5、6、7、8、9、10。

* * *

责任编辑：唐炳文

ХИМИЯ СТЕКЛА

А. А. Аппен

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИЯ ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1974

* * *

玻 璃 化 学

谢于深 许超译

张后尘 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜成门内大街)

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：11⁵/₈ 字数：312千字

1981年10月第一版 1981年10月第一次印刷

印数：1—3,520册 定价：2.15元

统一书号：15040·4023

序 言

玻璃化学，或确切些说，玻璃物理化学，是内容非常广泛的一门学科。原则上，周期表上的所有元素都可以或多或少地引入玻璃成分中，其中每一种元素都对玻璃性质发生影响。因此，要就玻璃化学问题写一本篇幅不大的书，作者不得不先划定一个框框。这本书不拟讨论玻璃在熔化时发生的现象，即配合料在烧结和熔融期间各组分的分解、相互化学作用、选择性挥发、固体颗粒在熔体中溶解的动力学、气体迁移动力学等等。但对熔体分相和结晶的概念，则作了扼要的论述。本书讨论的对象是成品玻璃，讨论的内容则首先是玻璃的生成过程，其次是玻璃的破坏过程。不过，就是成品玻璃，也不能漫无边际地涉及所有问题，比如，有关表面化学的问题（在玻璃上涂膜、用化学方法提高玻璃强度等），就应该属于其他著作的内容。

硅酸盐玻璃生成系统在实际生活中最为重要，所以本书几乎全部篇幅都是阐述这一系统。但为了使读者对性质变化的可能范围有更完整的概念，其他类型玻璃的特性也作了综述(第三章)。

作者认为，完美无暇的玻璃是固化了的真溶液，在玻璃的成分、性质和结构之间应存在最普遍的规律公式。三者之间的联系应能定量地表示。为此，这里的整个论述（凡是可能的地方）均采用了部分值这种定量尺度来表示某种组分对玻璃性质的影响。就若干“简单”性质而言，许多组分的部分值是允许取平均值的，或者按成分的某一参数取近似关系。书中的有关计算和近似法多半是作者自己完成的。但作这样处理的实验数据，尚不能推广到复杂性质的计算。为了表示复杂性质与成分的定量关系，采用其他标准似乎更为简便，不过其适用范围很窄。对复杂性质，

更经常的是定性预测。

多年的实践经验证明，玻璃成分不用重量单位，而用克分子单位表示的话，能相当可靠地定量预测出玻璃的性质。因此，本书除特别注明者外，都用克分子法表示成分。

在专业文献中，习惯于采用“离子”这一术语及其符号，可是在玻璃和在熔体中实际上是并没有分立的高价阳离子（ B^{3+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+} 等）存在的。尽管离子概念是假定性的，可是用离子半径解释结构因素（离子的极化和配位变化等）对玻璃性质的影响，还比较满意，所以，本书在“原子”、“离子”的用词上并不严格，有时二者代表同一含义。这里不用“原子-离子”术语。

有关玻璃物理化学的资料是非常丰富的，限于本书篇幅，只能从这些丰富资料中作些摘引。读者如需对某一专题深入了解，可以查阅更专门的书和其他文献，这在文内已给出索引。当然，索引也是经过遴选的，因为目前全部文献题录总计达几万种之多。

作者希望能将最主要的物理化学原理和资料客观地收录进来，但疏漏在所难免，如蒙对本书批评赐教，不胜感激。

作者对为本书问世尽过力的所有人表示谢意。O.B.马祖林帮助通读原稿，作者谨致谢忱。

目 录

序 言

第一章 物质的玻璃态	1
1. 一般概念	1
2. 粘度和玻璃生成过程	4
3. 玻璃生成和析晶是一对矛盾过程	8
参考文献	10
第二章 玻璃的性质	11
1. 软化玻璃和熔融玻璃的性质	11
2. 克分子体积和密度	14
3. 光学性质	15
4. 磁性质、磁光性质及电光性质	21
5. 电性质	22
6. 离子迁移率	28
7. 力学性质	29
8. 热性质	33
9. 化学稳定性	34
参考文献	36
第三章 无机玻璃按成分分类及各类玻璃特性	38
1. 元素玻璃(单原子玻璃)	38
2. 氧化物玻璃	39
3. 卤化物玻璃	54
4. 硫属化合物玻璃	55
5. 混合玻璃	57
参考文献	59
第四章 能转变成玻璃态的结晶化合物的结构特点	61
参考文献	72

第五章 硅酸盐玻璃的结构	73
1. 晶子理论	74
2. 无定形连续结构理论	79
3. 无定形微散结构理论	86
参考文献	95
第六章 玻璃的温度现象	97
1. 玻璃的软化区	99
2. 固态玻璃	108
3. 玻璃的粘滞态	111
参考文献	114
第七章 玻璃性质随时间的变化(玻璃的稳定态)	116
参考文献	127
第八章 硅酸盐玻璃性质与成分的关系	128
一、组分部分性质的概念	128
1. 分析的任务	128
2. 玻璃组分表示法及其克分子量	129
3. 确定玻璃中氧化物性质的方法	131
4. 部分值 Q_i 的物理意义	137
二、不同组分对硅酸盐玻璃性质的影响	140
1. 氧化硅	140
2. 碱金属氧化物	145
3. 碱土金属氧化物	162
4. 副族二价金属氧化物	174
5. 周期表Ⅲ族元素氧化物	182
6. 周期表Ⅳ、Ⅴ族稳价元素氧化物	200
7. 变价元素氧化物	210
8. 稀土元素氧化物	230
9. 无氧化合物和单体元素	236
10. 玻璃中的水和气体	244
参考文献	252
第九章 结构因素对玻璃性质的影响	259
1. 硅氧骨架的键合度和氧的活性	259

2. 阳离子配位状态	266
3. 离子的极化	288
4. 结构中离子堆积的紧密度	293
5. 组分的微散和积聚	297
6. 介稳分相	302
7. 弥散析晶	305
参考文献	308
第十章 硅酸盐玻璃性质的计算	311
1. 第一类性质的计算	311
2. 复杂性质的计算	335
参考文献	350
第十一章 结语	352
参考文献	360
附 录	361
按阿本法计算某些性质的实例	361
本书所用非定期文献资料缩写全称表	364

第一章 物质的玻璃态

1. 一般概念

自然界中，物质存在着三种聚集状态，这就是气态、液态及固态。气态有两种形式，即普通气体和离子化气体(等离子体)。液态也有两种形式，即普通液体和液晶。固体物质也有两种根本不同的形式，即结晶体和无定形体。

无定形固体常以粉末、薄膜、凝胶、沥青、玻璃等形式出现。无定形态主要有玻璃态(对于无机物)和沥青态(对于有机物)。玻璃态物质是具有一定透明的均匀脆性体，其断面为贝壳状。玻璃态是位于晶态和液态中间的一种状态。玻璃外表具有弹性，这与结晶固体相似；玻璃结构缺乏对称性，因而存在着各向同性，这又与液体一致。

凡玻璃态物质都具有若干共同的物理化学性质。典型的玻璃体：

- 1) 是各向同性的，即在所有方向上性质是相同的●；
- 2) 加热时不象晶体那样熔化，而是逐渐软化，由脆态进入可塑态、高粘态，最后变成可滴液态，这期间，不仅粘度，而且其他性质都连续地变化；
- 3) 熔融和固化是可逆的，就是说，反复地加热到熔融态，又按同一制度冷却，会恢复原来的性质(如果不发生结晶或分相的话)。过程和性质的这种可逆性，说明玻璃熔体和固态玻璃是真溶液，因为可逆性是真溶液的主要标志^[1]。

● 只有异常的玻璃(微多相结构、定向结构、淬火状态)，才有各向异性现象(光性、磁性等)。

图 1 近似地示出物体焓变和体积变化与温度的关系。随着温度降低, 液体体积近乎线性地减小 (AB)。降到结晶温度, 化学均匀液体的体积突然收缩, 放出结晶热 (BC)。随后, 晶体的体积和焓沿 CLD 方向变化。与化学均匀液体不同, 溶液的结晶过程是在一个温度区间 (KL) 内进行的。溶液结晶时, 热力学函数如何改变, 取决于各组分及其化合物是分别结晶生成低共熔混合物, 还是生成混合晶体。不论是纯液体, 还是溶液, 开始过冷都不伴有任何热力学效应。不停地冷却时, 玻璃熔体“未见”越出相应晶体的熔点或液线面。早在十九世纪中叶, W. 希托夫 (Hittorf) ^[2] 就以硒为例指出, 玻璃没有晶体所具备的熔化潜热。体积沿 $ABEFG$ 方向变化, 只有在 EF 固化温度区才有反常现象。这将在下面谈到。

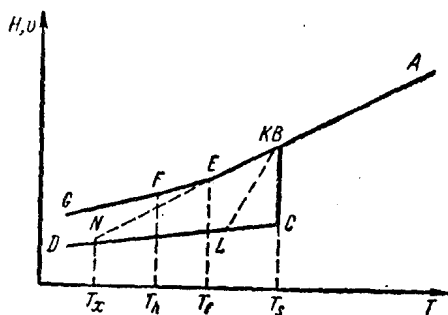


图 1 结晶和玻璃生成时, 焓变 ΔH 和体积变化 ΔV 与温度的关系
 AB—熔体; BE—过冷熔体; EF—转变区; FG—玻璃; EN—稳定玻璃;
 CD—晶体; KL—熔体+晶体 (据伯杰^[6]和布留堡^[21]资料, 作者有补充)

根据 G. 塔曼 (Tammann) [3,4] 的经典理论, 在状态图上玻璃没有特定的区域。作为热力学不稳定的过冷液体, 玻璃占用晶态区域, 就是说, 玻璃可以在晶态区的温度和压力下存在 (图 2)。塔曼对状态图进行理论分析, 得出, 随着压力增大, 熔度

曲线在 m 点达到极大值,此后沿 mun 线走动。这样,晶态区域由 $amun$ 线所封闭。随着压力增大,玻璃软化温度沿 efg 线变化。在 $oefun$ 区域内,过冷液体呈玻璃态。玻璃在这里总是不稳定的,但由于玻璃粘度极大,在历经时间内,不可能出现理论上可能的结晶过程。

如果塔曼对熔度曲线的论点对的,则在 fun 线右侧 fg 线下方的温度和压力下,玻璃态也应是稳定的。这就是稳定玻璃态的范围,但它与液态区域没有平衡界线。在所有条件下,液态到玻璃态的转变是连续进行的。这个范围实际上是否存在呢?由于它需要极高的压力,尚未得到验证。

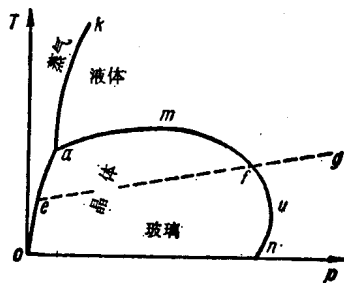


图 2 塔曼的固体状态图^[3]

塔曼认为,玻璃态在实际所能达到的压力下是介稳态,这种解释得到大家的公认。但显然,G.S.帕克斯(Parks)和H.M.胡夫曼(Huffman)^[8]首先提出了一种见解,他们力图论证:玻璃态属于独立的聚集状态——物质第四态[●]。E.伯杰(Berger)^[9]还发展了这种见解,认为玻璃态的内能不一定比结晶态高。下面再详加说明。

在晶体熔化温度 T_m ,熔融玻璃的焓比晶体的焓多一个溶解热 L_m 。玻璃逐渐冷却,两者差值也逐渐减小,到达软化区,差值远比 L_m 小。当玻璃具有固体性质时,曲线常轨遭到破坏。但是,如果玻璃在曲线上的每一点温度都进入平衡状态(玻璃经过“稳定”作用),则曲线在软化区几乎不改变本身轨迹。反常现象不是完全消失的话,也无论如何是大大地削弱了(参见第七章)。有理由认为,对于稳定的玻璃, H 曲线是由 E 走向 N (见图1)。而在某一温度 T_s 时,物体在玻璃态的焓与在结晶态的焓相等($\Delta H = 0$)。但也不排除在更低温度下, ΔH 将会有负值。因此,自

● 现在,把等离子体算作第四态。

由能变化 ΔZ 成负值也是可能的，也就是，处于平衡状态的玻璃，在热力学上是比晶体更稳定的。熔解热 $L_{\text{熔}}$ 低的物质，这种可能性最大。

只有在 T_g 以下的某一温度范围内，才能认为结晶态是绝对稳定的。而一直未能完成结晶的有机物质，也许根本就不存在出现晶态的温度范围。

伯杰认为，玻璃在常温下的结晶过程毫无现实意义，它是延续漫长地质年代的极其缓慢的过程，例如，容易软化的无定形物质——琥珀，它的生长就是以千万年计算的。

2. 粘度和玻璃生成过程

玻璃定义为过冷液体是由玻璃的制取方法推演出来的。要使结晶物质转变成玻璃态，必须使之熔化，然后将熔体过冷。但是，塔曼的定义并不准确。过冷的水仍然是低粘度液体，却不变成玻璃。只有当降温时液体粘度迅速而连续地升高许多个数量级，例如由几泊升至 10^{14} 泊，过冷液体才会固化成玻璃状。熔体粘度是标志转变成玻璃态能力的重要因素。在结晶温度区具有高粘度，这就是熔体得以凝固成玻璃状的重要原因，虽然不是唯一原因。表1列出了一些典型的晶体和玻璃体的熔体粘度值，以资比较。表中右半侧物质的粘度比左半侧物质高6~9数量级。这种差别可用来预测它们过冷时的不同表现。

一些物质在熔化温度的粘度^[7,11]

表 1

物 质	熔化温度 (°C)	粘 度 (泊)	物 质	熔化温度 (°C)	粘 度 (泊)
Na	98	0.01	SiO ₂	1710	$10^{7.7}$
Fe	1535	0.07	GeO ₂	1115	$10^{5.4}$
H ₂ O	0	0.02	B ₂ O ₃	450	10^5
Al ₂ O ₃	2050	0.6	As ₂ O ₃	309	10^6
LiCl	613	0.02	BeF ₂	540	10^6

苏联科学院名词术语委员会给玻璃下的定义是这样的^[8]：

“由过冷熔体制得的所有无定形物体，不管其化学成分如何，冷凝温度范围多大，统称为玻璃。玻璃在冷凝过程中，由于粘度逐渐增高而具有固体的力学性质，而且从液态向玻璃态的转变过程应是可逆的。”^①

物质在降温中由液态转变成固态可以有两种途径：一种是结晶，一种是凝固成玻璃状。几乎所有物质都是走结晶途径。而走结晶途径的，通常只是这样的物质，它在液态时粘度很低，并且从液态一直冷却至结晶开始，粘度的增高都是相当缓慢的。与此相反，走玻璃生成途径的则是高粘度熔体。这种熔体的粘度是极复杂的温度函数^[20]。

正常液体^②粘度随温度(°K)的变化，理论上用弗兰克尔(Френкель)-安德莱德(Andrade)方程表示：

$$\eta = A e^{\frac{U_\eta}{RT}} \quad (1-1)$$

式中 U_η ——粘流活化能；

A ——常数。

为方便起见，实用上将方程(1-1)改写成：

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T} \quad (1-1a)$$

$\lg \eta$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系。对高粘液体，方程(1-1a)只适用于一个很窄的温度范围。适应性更大的方程

$$\lg \eta = A' + \frac{B'}{T^2} \quad (1-2)$$

也只适用于液线温度以上的范围。当逼近或低于液线温度时，由于熔体中可能析出晶粒，粘度与温度间的关系越来越偏离线性关

① 某些晶体(石英、绿柱石、钠长石)可以不经熔化而直接转变成准玻璃态，手段是用冲击波技术和中子轰击(中子流积分密度 1.5×10^{20} 中子/厘米²)。业已知道由气相(蒸汽冷凝、化学反应产物沉积)和液态溶液(硬胶)制取薄膜状非晶态准玻璃物的方法。这是一种性质完全不同的过程，见参考文献[9]。

② 习惯上把液体分成两类：正常液体和缔合液体。正常液体的定义：如果在液体中每一个分子的内部自由度不受最近分子的干扰，这液体就是正常的。参见钱学森《物理力学讲义》，科学出版社，1962。——译者

系。在更宽的温度范围内，玻璃熔体用另一种线性方程表示：

$$\lg \eta = A'' + \frac{B''}{T^n} \quad (1-3)$$

式中 $n > 2$ 。

每种熔体的常数 A'' 、 B'' 及 n ，由实验确定。据 B. T. 斯拉维扬斯基 (Славиянский) 的资料^[10]，各种曲线图中，只有用所谓函数坐标绘图，才能将粘度与温度间的关系表示成线性。

我们都知道福格尔 (Vogel) - 塔曼 - 富彻 (Fulcher) 方程^①，其最简单形式为：

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1-4)$$

对无氢氧根的纯 SiO_2 和 B_2O_3 ，常数 A 、 B 及 T_0 有如下值^[11]

玻璃	A	B	T_0
SiO_2	-2.487	15004	253
B_2O_3	0.652	1215	189

目前正着手从理论上探讨玻璃熔体粘度随温度变化的规律与结构参数 (自由体积等) 的关系。在文献 [12] 和 C. B. 涅米洛夫 (Немилов) 的著作^[15] 中，对这一问题的现状作了综述。

要解释玻璃态液体的高粘度，必须追溯到原子间作用力的本性。粘流活化能的值反映出原子间作用力的大小，它取决于将原子从一个位置移往相邻位置所消耗的功。粘度与具有足够作功能量的平均原子 (分子) 数成反比关系。因此，其他条件相同时，原子 (离子、分子) 间的相互作用力越弱，粘度就越小。原子间作用力有明显方向性的液体，原子极难由一个位置移往另外位置，所以，这种液体粘度高，易形成玻璃。高粘液体的 U_η 值是很大的，而且与温度有着复杂的关系。随着 U_η 变化，指数前的乘数

① 有关 Fulcher-Tammann 方程和 Fulcher-Tammann-Vogel 方程的应用原则，参见 W. Eitel, 《Silicate Science》Vol. II 《Glass Science》, PP. 88~96, 1976. — 译者

A 也同时变化。由普通缔合液体^①推出的粘流活化能与温度关系的公式，不适用于玻璃熔体。

SiO_2 和 B_2O_3 在不同温度下的 U_η 值见表 2。

粘流活化能随温度的变化^[13]

表 2

T (°C)	U_η (千卡/克分子)	T (°C)	U_η (千卡/克分子)
B_2O_3		SiO_2	
260	83		
315	64		
450	40	1300~1450	170±8
500	38		
600	30	1720~2000	151±10
650	26	1925~2060	134±9
800	19	1935~2320	89±21
1000	18		
1100	15		
1300	12		

兹举出熔融铁的活化能为6千卡/克分子，以资比较。

玻璃态粘滞熔体的活化能 U_η 这样高，说明它的流动过程与金属熔体和盐熔体的流动过程不同，不能用后者的原子间键的断裂机理来解释。按照 R.L. 缪勒 (Muller)^[14] 的理论，粘滞熔体流动时， $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{B}-\text{O}$ 等共价键并不断裂，而是发生翻转（变换）。这种方向键有象铰链一样的灵活性，所以物质在键完全断裂之前就可能有流动性。由方向键翻转所制约的过程（流动、化学反应、扩散、结晶）是缓慢进行的。化学过程的这种迟缓性，正是缔合玻璃生成物的特征。例如，在适宜温度下 SiO_2 的结晶速度只有每秒几个埃，而过冷金属的结晶速度却达到每秒 100 厘米^[9]。涅米洛夫提出了不同的见解，他认为，硅酸盐玻璃这样的粘滞液体在流动时， $\text{Si}-\text{O}$ 键是断裂的，它与金属、准金属、盐类及氧化物的低粘熔体并无明显区别。

① 液体分子随时受力的作用相互接触而生成缔合液体。所受的力不是不定向和不定域的范德华力和金属键力，而是氢键力。——译者

玻璃生成体在固化时粘度会达到什么极限值, 还没有一致的意见。由于粘度的概念不适用于变形(变形由相邻原子在不超过原子间力的作用半径内迁移而引起), 所以粘度是一个趋向于某一极限的量。这一极限可能在 10^{19} 泊左右。

3. 玻璃生成和析晶是一对矛盾过程

玻璃态系统的析晶过程分为强制(激发)析晶和自生(自发)析晶两种。强制析晶过程采用了使均匀介质中形成大量晶核的措施。人工形成晶核的方法有三种^[16]:

1) 外加作为晶体中心、也即晶核的物质(Au、Ag、Pt、Cu、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、FeS、MnS、CuS、NaF……);

2) 用硬射线和粒子流辐照玻璃, 使其结构出现缺陷, 或产生光化学反应而形成晶核。

3) 利用分相现象, 使玻璃高分散地均匀析晶。

强制析晶是微晶玻璃化学特有的现象, 本书不拟讨论。下面论述中所涉及的只是自发析晶的资料。

粘性玻璃态熔体的自发析晶本领由晶核形成速度($K_{\text{成核}}$)和晶体生长速度($K_{\text{生长}}$)两个因素决定。

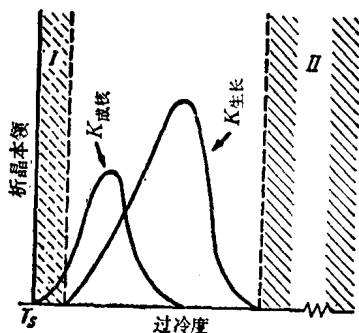


图3 晶核形成速度($K_{\text{成核}}$)和晶体生长速度($K_{\text{生长}}$)与过冷度的函数关系

按照塔曼-斯图基(S.D. Stookey)^[4,17]意见绘制的晶核形成速度($K_{\text{成核}}$)和晶体生长速度($K_{\text{生长}}$)的典型曲线示于图3。在熔融温度 T_s 或液线温度以下, 有一介稳区(I)。这里实际上不会形成晶核, 如果有外加成核剂, 或在更低温度下形成了晶核, 晶体却可能生长。存在这一介稳区的原因, 是根据著名的汤

姆逊公式^①，微小晶体的熔点，恒稍低于普通晶体的熔点。系统到达一定过冷度之后，才有可能自发形成晶核。进一步冷却，晶核形成速度和晶体生长速度都增大，到达极大值又重新下降，并在高粘度阻滞作用下逐渐消失。玻璃固化时，没有析晶作用。晶核形成速度实际为零的低温区，可认为是第二介稳区（Ⅱ）。

晶核形成速度曲线和晶体生长速度曲线的极大值并不重合，前者位于较低温度。系统的两个极大值分得越开，数值越小，玻璃态就越稳定。

对比一下高粘组分（玻璃生成体）含量不同的二元、三元及多元复杂熔体在冷却时的行为，可以得出一般规律：系统中玻璃生成体含量越高，系统生成玻璃的倾向就越强。这一规律带有统计平均性质。当玻璃生成体由0变到100%时，统计性尤为明显。成分范围较窄时，明显地偏离平均“额定值”，因为不存在比例关系，且系统的析晶本领与其状态图有关。这一情况是由A.笛采尔（Dietzel）^[22,23]和K.Г.库马宁（Куманин）^[24]的工作首先确定的。

上面说过，熔体的冷却条件对析晶过程和玻璃生成过程有巨大影响。要使自发析晶本领越大的熔体成为玻璃态，自然要采取越大的冷却速度。按照塔曼的观点，任何液体都可以冻结成玻璃状，而实践上之所以远远做不到，不仅受物质本身属性的局限，而且在实验技术上不能获得超高的冷却速度。

以“玻璃生成体含量-冷却速度”为坐标轴绘图，玻璃生成区和析晶区的大体位置示如图4。由图可见，冷却速度提高，玻璃生成区扩大。图4分为五个区域，每个区域的析晶特性不同，1—稳定的玻璃，从表面缓慢开始析晶；2—在晶核影响下体内

① 汤姆逊公式，又称开尔文公式，形式是：

$$\ln \frac{p_{\text{凸面}}}{p_{\text{平面}}} = \frac{2\sigma M}{d_{\text{核}} r R T}$$

公式说明，凸面上的饱和蒸汽压恒大于平面上的饱和蒸汽压，或较小的液滴具有较大的蒸汽压。晶体也如此。微小晶体的蒸汽压恒大于普通晶体的蒸汽压。这样，从温度-压力曲线图显然得出，微小晶体的熔点，恒低于普通晶体的熔点。——译者