



厦门大学南强丛书

XIAMENDAXUE NANQIANG CONGSHU

【第五辑】

广义相变

方维平 陈秉辉 / 著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位



厦门大学南强丛书

XIAMENDAXUE NANQIANG CONGSHU

【第五辑】

广义相变

方维平 陈秉辉 / 著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

广义相变/方维平,陈秉辉著. —厦门:厦门大学出版社,2011.1
(南强丛书.第5辑)

ISBN 978-7-5615-3843-2

I. ①广… II. ①方…②陈… III. ①相变 IV. ①O414.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 028463 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编:361008)

<http://www.xmupress.com>

xmup@public.xm.fj.cn

厦门集大印刷厂印刷

2011 年 3 月第 1 版 2011 年 3 月第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:24 插页:4

字数:405 千字 印数:1~2000 册

定价:58.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换

《南强丛书》(第五辑)编委会

主任委员:朱崇实

副主任委员:孙世刚 李建发 张 颖

委员:(以姓氏笔画为序)

万惠霖	庄宗明	朱崇实	朱福惠	孙世刚
李建发	李清彪	张 颖	陈支平	陈振明
陈辉煌	陈福郎	洪华生	胡培兆	翁君奕
韩家淮	蒋东明			

总序

厦门大学由著名华侨领袖陈嘉庚先生于 1921 年创办,有着厚重的文化底蕴和光荣的传统,是中国近代教育史上第一所由华侨出资创办的高等学府。陈嘉庚先生所处的年代,是中国社会最贫穷、最落后、饱受外侮和欺凌的年代。陈嘉庚先生非常想改变这种状况,他明确提出:中国要变化,关键要提高国人素质。要提高国人素质,关键是要办好教育。基于教育救国的理念,陈嘉庚先生毅然个人倾资创办厦门大学,并明确提出要把厦大建成“南方之强”。陈嘉庚先生以此作为厦大的奋斗目标,蕴涵着他对厦门大学的殷切期望,代表着厦门大学师生的志向。

在厦门大学建校 70 周年之际,厦门大学出版社出版了首辑《南强丛书》,共 15 部学术专著,影响极佳,广受赞誉,为校庆 70 周年献上了一份厚礼。此后,逢五逢十校庆,《南强丛书》又相继出版数辑,使得《南强丛书》成为厦大的一个学术品牌。值此建校 90 周年之际,再遴选一批优秀之作出版,是全校师生员工的一个愿望。入选这批厦门大学《南强丛书》的著作多为本校优势学科、特色学科的前沿研究成果。作者中有资深教授,有全国重点学科的学术带头人,有新近在学界崭露头角的新秀,他们都在各自的学术领域中受到瞩目。这批学术著作的出版,为厦门大学 90 周年校庆增添了喜悦和光彩。

至此,本《丛书》已出版了五辑。可以说,每一辑都从一个侧面反映了厦大奋斗的足迹和努力的成果,丛书的每一部著作都是厦大发

展与进步的一个见证,都是厦大人探索未知、追求真理、为民谋利、为国争光精神的一种体现。我想这样的一种精神一定会一辑又一辑地往下传。

大学出版社对大学的教学科研可以起到推动作用,可以促进它所在大学的整个学术水平的提升。在90年前,厦门大学就把“研究高深学术,养成专门人才,阐扬世界文化”作为自己的三大任务。厦门大学出版社作为厦门大学的有机组成部分,它的目标与大学的发展目标是相一致的。学校一直把出版社作为教学科研的一个重要的支撑条件,在努力提高它的水平和影响力的过程中,真正使出版社成为厦门大学的一个窗口。厦门大学《南强丛书》的出版汇聚了著作者及厦门大学出版社所有同仁的心血与汗水,为厦门大学的建设与发展作出了一份特有的贡献,我要借此机会表示我由衷的感谢。我期望厦门大学《南强丛书》不仅在国内学术界产生反响,更希望其影响被及海外,在世界各地都能看到它的身影。这是我,也是全校师生的共同心愿。

厦门大学校长 朱崇实
《南强丛书》编委会主任

2011年2月26日

前言

近百年来,随着知识的积累和学科之间的交叉,学科越分越细,科目越来越多,产生了“知识爆炸”的景观。为了应对这种形势,有些科学家致力于将不同学科进行融合,使之“统一”成少数几门学科。但是,学科的融合不是一项简单的研究工作,有待于更多的科学工作者参与其中,并长期坚持。

作者在参加国家科技部“973”项目及其他项目的研究工作中,体会到要真正解决行业共性的技术问题及其相关的科学问题,必须面对若干更为基本的科学问题,比如在工艺放大过程中,哪些是变化量?哪些是守恒量?真实复杂系统变化过程的方向和限度如何确定?系统选择什么最优方案进行变化,其速率的影响因素有哪些?以上问题实际上是平衡态和非平衡态热力学和动力学的基本问题,是诸多具体研究课题经常面对的困惑。

因此,作者产生了将系统三种变化类型即状态变化如输运过程、物理性质变化如狭义相变和化学性质变化如化学反应进行“统一”描述的想法。能否将此三类变化都看成“相变”,一种广义上的相变?实现此设想的核心和关键是能否提出一个广义“相”的概念,而将所要考察和变化的“对象”包含其中。

经过多年的思考和探索,意识到要定义广义相,必须先扩展“组分”的概念。传统的组分指的是具有不同化学性质的物质,我们将组分扩展为具有不同性态的物质,其中“性态”指的是“性质”(包括化学

性质和物理性质)与“状态”的总和。有了广义组分的概念,便可由多个或单个广义组分组成系统的广义相,而广义相变实质上是不同广义组分摩尔数的增减。以上是本书(有时称为讲义)第一章的主要内容。

第二章在考虑质元运动与势作用(吸引与排斥)交互性的基础上,从压强的定义出发,提出一个新的物态方程,目的是由其推导一系列系统性态函数如内能、焓、熵、自由能和力函(比自由能)等,方程中的性质参量具有明显的物理意义。

第三章至第六章分别描述广义相变(以下简称相变)四大基本定律。第一定律为物理量守恒定律,是经典热力学第一定律的扩展,主要叙述能量和质量的守恒。第二定律为力函最小定律,是热力学第二定律的扩充,是关于相变方向的规律;对于封闭系统的恒温恒容(压)过程,力函最小定律成为力函减小定律,而后者包含了能量最低原理和熵增定律,同时体现了补偿定律。第三定律是相变时间最短定律,涉及相变路径(方案)的基本问题。第四定律是速率表达定律,即相变速率可表为相力差与总流阻之比。

第七至十二章是相变四大基本定律在不同学科的应用。第七章涉及传递过程,对传递系数进行具体表达。第八章处理狭义相变过程,包括流体在固体表面的吸附等,建立了相关的数学模型。第九章与表面及胶体科学相关。在本章中,运用相变四大基本定律建立了关于界面张力、胶体和悬浮液多相系统黏度、渗透压以及形核和粒子生长速率等若干新模型。第十章至第十二章是关于化学反应包括催化反应热力学和动力学的内容,推导出完全速率方程,特别是揭示了催化多步作用过程的总流阻降低原理及等阻最低原理。

读者或许会问,为什么要研究这些似乎枯燥晦涩的基本理论?作者历经数十年的科学研究、技术开发和教学实践,认识到研究这些基本理论可有如下收获:

(1)对以前所学的相关学科知识进行归纳总结,认识各学科中存在的共性规律,以加深对所学知识的理解和记忆;

(2)用于指导科学研究和技术开发实践,以避免盲目性,从而提

升研发效率和水准；

(3)在研究过程中,形成科学的思维方式,提高思维能力,从而为自学其他学科知识奠定坚实的基础,为解决实际问题提供必要条件；

(4)在研究过程中,学会欣赏理论特别是数学和逻辑的抽象美与和谐美,这是一种至纯至真之美!

传统的理论分析方法是:将系统分成几个部分,再分别研究各个部分的性质,将其加和当成系统的性质。这是以静态和孤立的观点看问题,所以传统方法只适用于研究简单的线性系统。现代系统理论分析方法是:研究系统的结构、系统质元或各相之间的相互作用以及系统与环境的相互作用。这是以动态、整体和联系的观点看问题。现代方法可用于研究多层次多因素复杂系统如固体表面催化反应系统,我们有必要学习和掌握此方法。

作者设想的主要读者群是在校研究生和在职青年科技人员,期望他们通过阅读本书以及在长期的学习和实践过程中,形成科学的思维方式。作者愚见,科学的思维方式应当体现如下八个方面,即联系性、多层次性、多样性、全局性、相对性、辩证性、抽象性和动态性。有了科学的思维方式,再加上勤于思考,有望将所学的知识转化为智慧,成为自身内在的意识,以便牢记心中,自如运用,并加以创新。希望读者在阅读本书时,一是要有耐心,特别在碰到乏味和困难的内容时,不要急躁;二是独立思考,自行判断,并对书中存在的错误和缺点提出批评指正。最后,以一首小诗共勉:

有志学子求真道,淡看窗外浮尘嚣。

廿载一剑始出鞘,叱咤风云方天骄。

作者谨识

2010年10月

内容提要

本书初步建立了“广义相变”的理论框架。对狭义“相”的概念进行扩展,相应地定义了“相势”和“相力”,从而将系统的三类演变过程包括状态变化、物理性质变化和化学性质变化视为广义相变。广义相变的发生源于相间的“力差”。总结和提炼了广义相变的四大基本定律,即相变守恒定律、相变方向定律、相变方案(路径)定律和相变速率定律,并涉及此四大定律在若干学科中的应用。提出“偏组分”的概念,将组分间存在相互势作用的非线性系统转化为表观上的线性系统。从压强的定义出发,在考虑质元运动与势作用交互性的基础上,提出新的物态方程,并推导内能、焓、熵、力函(比自由能)、相势和相力的具体表达式,以利于上述概念的具体应用。本书可作为研究生课程学习的参考教材,也可用作科技人员在职培训的参考资料。

目
录总 序
前 言

第一篇 基础篇

第一章 绪 论	3
§ 1.1 确立系统性态的三类物理量	3
§ 1.2 广义相与广义相变	15
§ 1.3 系统层次	20
§ 1.4 广义相变基本形式	21
§ 1.5 广义相变的基本科学问题	23
第二章 物态方程	26
§ 2.1 物态方程研究简况	26
§ 2.2 新物态方程	33
§ 2.3 混合物与偏组分	39
§ 2.4 新方程与偏组分法的应用	42
§ 2.5 附录:数学模型的修正方法	49

第二篇 定律篇

第三章 相变第一定律——守恒定律	59
§ 3.1 系统内能与焓的本征表达	59
§ 3.2 系统总能量及其变化量	70
§ 3.3 能量转化与守恒定律	75
§ 3.4 广义相变热	78
§ 3.5 质量守恒定律	80
§ 3.6 守恒定律应用举例	81

第四章 相变第二定律——方向定律	86
§ 4.1 纯能量交换过程的特征	86
§ 4.2 熵及其表达	91
§ 4.3 状态熵最大定律	104
§ 4.4 力函及其表达	106
§ 4.5 力函最小定律	110
§ 4.6 组分势与相势	115
§ 4.7 第二定律应用举例	120
第五章 相变第三定律——路径定律	129
§ 5.1 变分法简介	129
§ 5.2 力函累积量最小定律	143
§ 5.3 转化率与相变速率随时间的变化	150
§ 5.4 相态叠加	153
§ 5.5 熵与力函随时间的变化	161
第六章 相变第四定律——速率定律	167
§ 6.1 常见的动力学定律	167
§ 6.2 相力与第四定律	169
§ 6.3 多步流	177
§ 6.4 多支流	179
§ 6.5 复杂流及其速率矩阵	181
§ 6.6 非线性系统的一种处理方法	192
§ 6.7 附录:矩阵简介	196

第三篇 应用篇

第七章 输运相变——传递过程	209
§ 7.1 物质扩散	209
§ 7.2 热传导	212
§ 7.3 动量传递	217

第八章 体相相变——狭义相变	224
§ 8.1 气液(固)相变	224
§ 8.2 流体在固体表面吸附	227
§ 8.3 气(固)体在液体中溶解	232
第九章 表面相变	240
§ 9.1 界面张力	240
§ 9.2 胶体与悬浮液的黏度	253
§ 9.3 渗透压	259
§ 9.4 粒子合并与黏结	266
§ 9.5 形核与粒子生长	270
第十章 化学相变之一——基础知识	282
§ 10.1 化学反应热力学与动力学研究意义	282
§ 10.2 化学反应基本术语	284
§ 10.3 化学反应热力学概要	289
§ 10.4 完全速率方程	294
§ 10.5 由速率方程推测反应历程	299
§ 10.6 两种典型的催化反应历程	303
第十一章 化学相变之二——实用动力学	311
§ 11.1 连续流动催化反应系统的转化率	311
§ 11.2 内扩散对催化反应速率的影响	316
§ 11.3 本征动力学实验设计概要	322
§ 11.4 由转化率求取反应速率——分段拟合方法	324
§ 11.5 由时空产率求表观活化能	327
§ 11.6 反应历程的一种判别方法	328
§ 11.7 失活动力学	337

第十二章 化学相变之三——催化作用	343
§ 12.1 催化剂定义	343
§ 12.2 工业催化剂性能与功效	346
§ 12.3 催化剂设计与制备的科技问题	348
§ 12.4 催化作用原理与特征	352
§ 12.5 活化能与指前因子的补偿效应	361
后记	367

第一篇

基础篇

时间,空间,物质,运动,势作用(吸引与排斥),状态,性质,性能,组分,相,势,力,速率,进度,转化率,等等;这些概念看似普通,却是构筑科学大厦的基础材料。科学要发展,认识应当深化,基本概念必须更新和扩展。

第一章 绪 论

状态和性质是系统两种最基本的属性,将状态和性质的总和称为性态。本章阐述有关系统性态和系统演变的基本概念。系统的性态由基本状态变量、组分摩尔数和组分性质参量(包括相互作用参量)联合确立。阐明基本状态变量——温度和压强的宏观物理意义,揭示组分摩尔数具有描述系统状态和性质的双重属性。提出广义组分、广义相、广义相变及其相变式和相变进度的概念,将系统的各种演变过程视为广义相变;归纳了广义相变所涉及的四种基本类型和四大基本科学问题。



§ 1.1 确立系统性态的三类物理量

1.1.1 系统及其分类

系统是研究对象的集合,系统通过边界与环境相关联。边界可分为有形边界(如约束流体迁移的材料壁)和无形边界(如人为划分的边界)。系统与环境相互作用形式有两种:物质交换和能量交换。当交换不等价时,将导致物质和/或能量的输运(或称传递)。将这两种交换均视为抽象的“流”,因而分别以质量流 J_M 和能量流 J_E 表示系统与环境的物质交换和能量交换。此两种流统称为系统的外流。因此,系统依据质量流和能量流的情况,可按下表划分。