

材料化学作业

张锦程 材84 2018012082

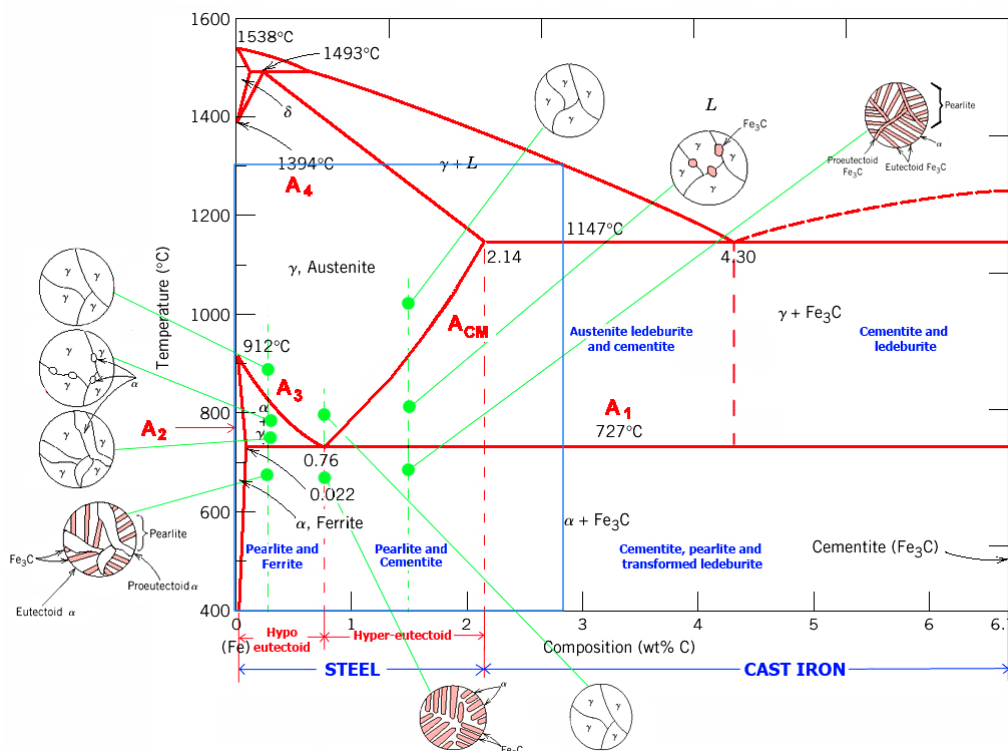
金属制备化学部分

习题 1) 在 1300°C 下, 把含硅的生铁放入石墨坩埚中, 融熔生铁与上面覆盖的成分为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 的炉渣在 CO 气氛下达到反应平衡, CO 为 1 个大气压。请问: a) 这时铁水中碳的活度是多少? b) 平衡时炉渣中 SiO_2 活度与铁水中 Si 的活度比是多少?

a) 两种看法:

① 由于石墨的熔点为 3652°C , 因此铁水中扩散进入的 C 原子仍为固态, $\therefore \mu = \mu^{(0)} + RT \ln a$, 其中 $\mu^{(0)}$ 为纯物质在该条件下的化学势, 由于 $\mu_{\text{水}}^{(0)} = \mu_{\text{锅}}^{(0)}$, 所以 $a_{\text{水}} = a_{\text{锅}}$

② 认为溶解在铁水中的 C 是溶液中的溶质, 则根据铁碳相图 (忽略微量的 Si、Al、Ca 等元素对相线的影响), 1300°C 下饱和的含碳生铁中碳含量为: 2.85%, 假设活度系数 γ 为 1, 则活度 $a = \gamma x = 0.0285$



b) 反应: $\text{SiO}_2(s) + 2\text{C}(\text{溶液}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{Si}(\text{溶液}) \quad K_2$

① 首先计算 K_2 :

| | $SiO_2(s)$ | C | $CO(g)$ | Si |
|---|------------|-------|---------|--------|
| $\Delta_f H_m^\ominus (kJ \cdot mol^{-1})$ | -903.490 | 0.000 | -110.52 | 0.000 |
| $S_m^\ominus (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$: | 46.900 | 5.740 | 197.56 | 18.800 |

则反应 $\Delta_r H_m^\ominus = 682.45 kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = 355.54 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 576.45 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Rightarrow \ln K^\ominus(298.15K) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -232.54$$

② 由 Van't Hoff 方程式:

$$\ln \frac{K^\ominus(1573.15K)}{K^\ominus(298.15K)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{1573.15K} - \frac{1}{298.15K} \right)$$

\Rightarrow

$$\ln K^\ominus(1573.15K) = \ln K^\ominus(298.15K) + \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{1573.15K} - \frac{1}{298.15K} \right) = -232.54 + 223.12 = -9.42$$

③ 有 $a(CO) = 1$; $a(C) = 1$; $K_2 = e^{-9.42} \approx 8.1086 \times 10^{-5}$

$$\Rightarrow \frac{a^2(CO) \cdot a(Si)}{a^2(C) \cdot a(SiO_2)} = K_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{a(SiO_2)}{a(Si)} = \frac{a^2(CO)}{a^2(C) \cdot K_2} = 1.233 \times 10^4$$

习题 2) 在利用含钛炉渣提炼金属钛时, 首先制备四氯化钛, 这时加入石油焦的目的是什么?

① 石油焦的主要成分为在 500-550°C 下裂解焦化而生成无定形黑色固体焦炭, 四氯化钛的制备反应为: $\frac{1}{2}TiO_2 + C + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4 + CO$ $\Delta G_m^\ominus = -27800 - 20.05T(kcal/mol)$, 加入石油焦起还原剂的作用, 能让反应在低温下也能进行; 如果没有 C 作为还原剂, 则 $\frac{1}{2}TiO_2 + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4 + \frac{1}{2}O_2$ $\Delta G_m^\ominus = 22050 - 6.9T(kcal/mol)$, 常温下 ΔG_m^\ominus 为正且值很大, 反应很难发生。

② 原料金红石与煅后石油焦按一定的比例 (质量比 10: 3) 混和后加入氯化炉, 在这个过程中, 加入石油焦有利于气相与固相物质充分接触, 在氯气流的作用下, 呈流态化状态, 强化了传质、传热效果, 加快了反应速度。

③ 过程反应所需的温度靠氯化反应放出的热量来维持。正常的反应温度维持在 800 ~ 1100°C。加入石油焦作为工质也有利于反应温度的稳定。

习题 3) 铝和镁都是活泼金属，为什么工业上提炼铝只能采用电解法，而提炼镁可以用电解法，也可以采用还原法，条件是什么？写出相关公式和工艺简介。电解冶炼镁时为什么采用 $MgCl_2$ ，而不采用 MgO ？

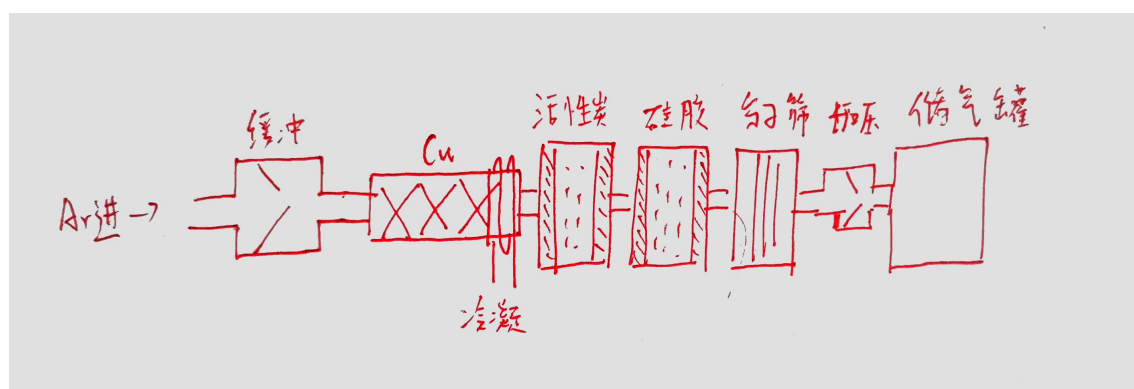
因为高温时铝的氧化物的氧化性较弱，无法被合适的还原剂还原为铝单质；提炼镁时可以通过提高反应器中真空度，使的反应温度降低，可以在一般工业可操作条件下实现金属镁的还原。

还原法制备镁可以采用硅热还原法，条件是加热，硅铁还原，萤石作催化剂。以下是比较成熟的皮江法：皮江法生产金属镁是以煅烧白云石或菱镁矿石为原料、硅铁为还原剂、萤石为催化剂，进行计量配料。粉磨后压制成球，称为球团。将球团装入还原罐中，加热到 $1200^{\circ}C$ ，内部抽真空至 $13.3Pa$ ，则产生镁蒸气。镁蒸气在还原罐前端的冷凝器中形成结晶镁，亦称粗镁。再经加熔剂精炼，产出商品镁锭，即精镁。

一般金属氯化物的熔点、沸点都较低，因为 $MgCl_2$ 为离子化合物，熔融时电离出 Mg^{2+} 离子，可以通过电解的方式还原。相对 $MgO(2852^{\circ}C)$ 而言 $MgCl_2(714^{\circ}C)$ 熔点低，可以大大节约生产的成本。

习题 4) 市场上只能买到纯度 99.9999% 的氩气，其中含有少量水汽和氧，如果在实验中想使得氩气中的氧分压小于 10^{-30} ，请根据课堂知识设计一个反应系统，说明理由。

氩气纯化装置，包括进气泵、缓冲罐、脱氧装置、活性炭吸附箱、硅胶干燥箱、分子筛过滤器、气体压缩机和储气罐，装置间管道上均设有阀门。如下图所示：



其原理是金属和氧气的反应不会产生新的气态杂质，反应可以正向充分进行；活性炭能吸附 O_2 ，硅胶能吸附水，分子筛可以确保只有 Ar 能通过，进一步提升 Ar 纯度。

根据 Ellingham 图，对金属氧化物的生成反应 $2Cu(s) + O_2 \rightarrow 2CuO(s)$ 有 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K = RT \ln P_{O_2} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus} = -157000 - 42.63T (J/mol)$

代入所要达到的 $P_{O_2} < 10^{-30}$ 的氧分压，解得 $T < 759.188$ ，在这个温度条件下已经可以较快速地进行 Cu 的氧化反应。

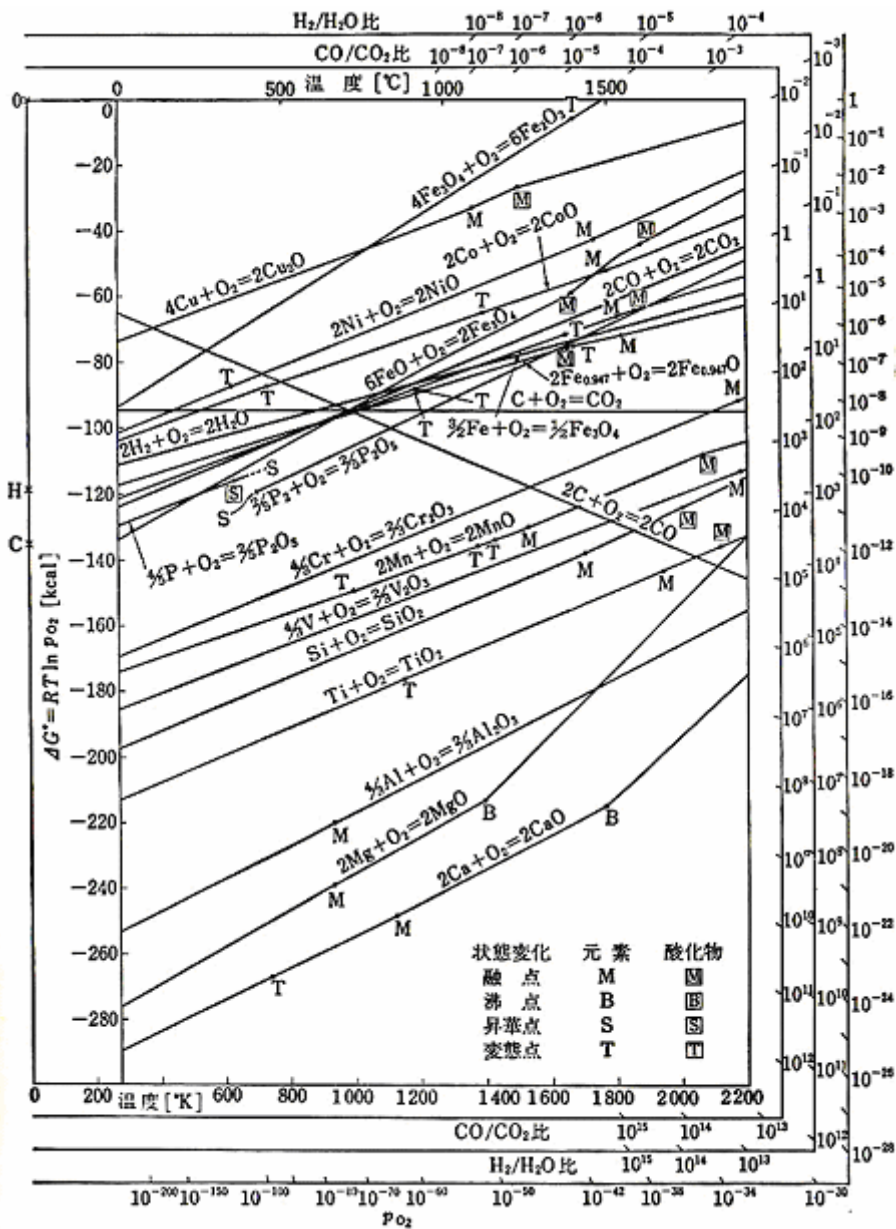
同时，选用铜的原因还包括熔点较高，可以加热到较高的温度 ($1083.4^{\circ}C$)，常温下稳定安全，生成的氧化物 CuO 不会阻止反应的进一步发生等。

习题 5) 高炉排出的气体中为什么主要是一氧化碳？

高炉炼铁的原理是高压鼓风机鼓动空气，通过热风炉加热后进入了高炉，热空气和焦炭反应，产生二氧化碳和一氧化碳，二氧化碳又和炙热的焦炭产生一氧化碳，一氧化碳在上升的过程中，还原了铁矿石中的铁元素，使之成为生铁，铁水在炉底暂时存留，定时放出用于直接炼钢或铸锭。

在实际反应的过程中，由于气液接触面积的限制导致的速率不充分以及反应热力学正向的不足，会导致大量的一氧化碳剩余，通过高炉气排出。

参照课件上的 Ellingham 图，可以看到， $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ 交 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 的直线于 1000°C 附近，随后居于其下方，这说明高于 1000°C ， CO 较 CO_2 稳定，所以产物高炉气中以 CO 为主。



习题 6) 如果能把工业纯铁进一步提纯, 采用什么方法为好?

① 羰基法: 利用 CO 能与某些金属形成羰基化合物的性质, 先将 Fe 利用高压 CO 反应提取, 而后降压使之分解, 通过化学迁移来循环提纯;

② 可以采用电解法, 以待提纯的铁作为阳极, 将铁的盐溶液或固态电解质作为电解液, 另一种纯金属作为阴极, 通电进行电解, 在阴极上就可以得到纯铁。

③ 可以采用区域提纯法, 它将原料制成棒状并垂直安放在保温管内, 利用高频线圈或聚焦红外线束器快速扫过样品表面, 利用杂质原子在液态 Fe 中的扩散即可快速制备出高纯铁。

有关热力学数据请大家查阅图书馆资料, 或文献资料, 请附上参考文献出处。

参考文献:

[1] Internet Bond-energy Databank (pK_a and BDE)--iBonD Home Page. <http://ibond.chem.tsinghua.edu.cn>

[2] NIST Chemistry WebBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

无机非金属材料合成部分

习题 1 固相反应、液相反应、气相反应合成无机非金属材料的各自特征是什么?

固相反应特征: 1. 反应在两相界面进行; 2. 反应受物质扩散控制; 3. 反应受反应物质的粒径、比表面积、表面状态、反应体系的气氛、温度等诸多因素影响较大。

液相反应特征: 1. 实现溶液中分子、原子量级的混合; 2. 产物均匀; 3. 精确控制化学成分及化学计量。

气相反应特征: 1. 根据凝聚状态和反应物质的不同产物的形态差别很大; 2. 过饱和度对产物的形态影响最大; 3. 高过饱和度的产物为粉体, 低过饱和度时: 薄膜、晶须、结晶。

固相反应优点 (1) 工艺简单、容易操作、产量高; (2) 生产成本低, 适合工业化大批量生产。 缺点 (1) 反应不易完全彻底; (2) 反应所需温度高; (3) 成分不易控制; (4) 产物需要后机械粉碎处理 (由于固相反应伴随固相烧结, 晶粒长大), 易引入杂质。

液相反应优点: 产物均匀, 微观形态上达到良好的控制, 并可以精确控制化学成分和化学计量。

气相反应：(1) 通过控制反应条件可得到粒径比较一致的粉体，粒径分布很窄；(2) 粉体粒子之间团聚很少；(3) 粉体的纯度容易控制；(4) 可以制造氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等种类繁多的陶瓷粉体或一些超细纳米粉体；(5) 成本高、产量小。

习题 2 请解释：扩散通量，稳态反应过程，固相反应率。

扩散通量：单位时间内通过单位面积的物质总量，可以考察扩散的质量或者摩尔数量；

稳态反应过程：反应体系中，扩散进入任一体积微元的物质量等于扩散离开体积微元的物质量，此时介质中扩散物质的浓度不随时间的变化而变化；

固相反应率：固相反应中发生反应的固相占全部初始固相的比例。

习题 3 当固相反应为 2 级反应时，请推导反应率与反应时间的关系式。

固相反应率有 $\frac{d\alpha}{dt} = kA(1 - \alpha)^n$ ，其中 k 为速率常数， A 为固相反应总面积， n 为反应级数。

分类讨论：1) 假设颗粒物均为球状，设反应系统的密度为 ρ ，经过推导后得出，在反应率为 α 时，固相反应的总面积为 $A = \frac{3k}{\rho R_0}(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ ，其中 R_0 为颗粒物的初始粒径。则有：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k}{\rho R_0}(1 - \alpha)^{\frac{8}{3}}$$

$$\alpha = 1 - \left(1 + \frac{5k}{\rho R_0}t\right)^{-\frac{3}{5}}$$

2) 假设颗粒物为板状，则固相反应速率与面积无关，有 $\frac{d\alpha}{dt} = kA(1 - \alpha)^2$ ，积分后得到：

$$\alpha = 1 - \frac{1}{kt+1}$$

3) 假设颗粒物为立方体，经过推导后，在反应率为 α 时，固相反应的总面积为 $A = \frac{6}{\rho a}(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$ ，其中 a 为颗粒物立方体的初始棱长， ρ 为反应系统的密度。则有：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{6k}{\rho a}(1 - \alpha)^{\frac{8}{3}}$$

$$\alpha = 1 - \left(1 + \frac{10k}{a\rho}t\right)^{-\frac{3}{5}}$$

习题 4 请解释沉淀法与水解法制备机非金属材料粉体时的异同点。

同：均利用了各种金属离子的盐（硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、草酸盐、氯化物等）；均是液相反应，通过一定方法使溶质和溶剂分离；均需要合理调节溶液的 PH 值以有利于沉淀析出并过滤出酸根和其它离子；均需经过滤、干燥、焙烧等过程；制得的粉体晶粒细小，成份均匀，纯度高，化学活性好。

异：沉淀法产生的沉淀还可能是金属草酸盐、碳酸盐等沉淀，而水解法得到的是金属氢氧化物。水解法还包括醇盐水解法，它使金属与醇反应生成金属醇盐并溶解在醇中，溶解后向醇溶液中加水使金属醇盐水解，析出金属氧化物、氢氧化物的混合物沉淀。

习题 5 化合物沉淀法与共沉淀法有何不同，请说明。

共沉淀法需要在混合离子溶液中使多种离子同时沉淀（共沉淀），共沉淀生成的产物一定是多组分的混合物；化合物沉淀法使得多金属离子以化合物形式从溶液中析出，煅烧产物也为多金属离子组成的化合物；

习题 6 请设计一个制备二氧化硅气溶胶的工艺。

配置碱性的硅酸钠溶液(硅前驱体) → 调节 PH 或加入醇溶剂使之水解，获得硅凝胶 → 将所述硅溶胶浸入纤维毡进行复合，静置成型，挥发出醇气体，获得纤维和硅溶胶的复合材料 → 使用液态二氧化碳进行脱水 → 干燥并得到最终的产品。

胶体与粉体部分

习题 1 下列现象对胶体扩散速度产生什么影响

1) 增加颗粒尺寸 2) 升高温度 3) 增加介质的粘度

胶体的扩散系数：
$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

由上可知，(1) 增大颗粒尺寸 r 使得 D 减小，扩散减速；(2) 升温使 D 增大，扩散加速；(3) 增大粘度 η 使得 D 减小，扩散减速。

习题 2 下列因素会对胶体稳定性带来什么影响？

1) 升高电解质浓度 2) 升高化合价 3) 降低介电常数 4) 升高温度

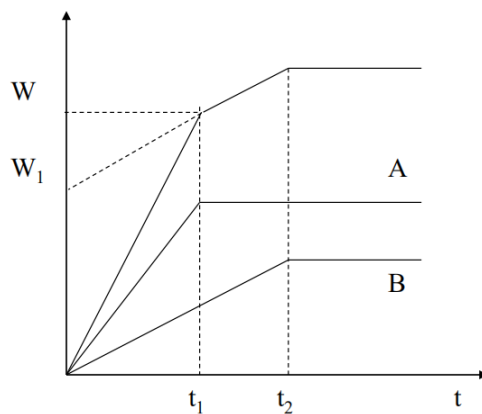
胶体的稳定性主要由双电层厚度 $\frac{1}{K}$ 决定，它定义为 *Zeta* 电势变为 $\frac{1}{e}$ 时的距离，并由 $\frac{1}{K} = \left[\frac{\epsilon k T}{8 \pi N_0 z^2 e^2} \right]^{1/2}$ 决定，其中 N_0 为电解质浓度、 ϵ 为介质的介电常数、 z 为离子化合价；

由上可知，(1) 升高电解质浓度 N_0 使得 $\frac{1}{K}$ 减小，胶体不稳定；(2) 提升化合价 z 使得 $\frac{1}{K}$ 减小，胶体不稳定；(3) 降低介电常数 ϵ 使得 $\frac{1}{K}$ 减小，胶体不稳定；(4) 升温使 $\frac{1}{K}$ 增大，胶体更加稳定；

习题 3 对于一个粒径连续分布的粉体，在一个容器中盛有已知粘度和密度的液体中分散一定量的粉体，测出落到容器底部粉体重量随时间变化的曲线，请叙述如何用沉降法求出其粒度分布曲线。

由粒子下降过程中的浮力和粘滞阻力相等可得不同粒径的粒子沉降速度不同，有：

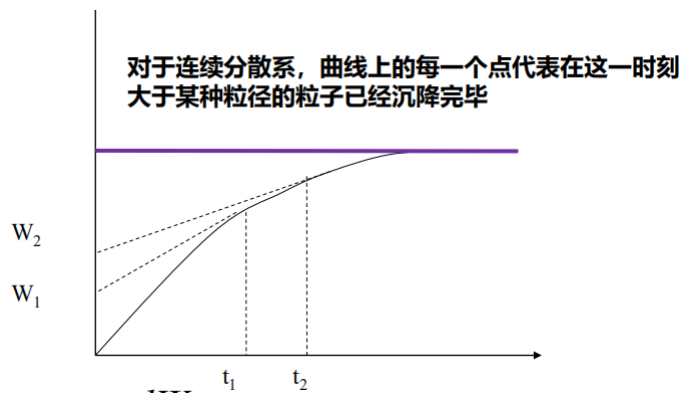
$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}; \text{ 对于同一下降高度有 } d = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho - \rho_0)gt}}, \text{ 其中 } t \text{ 为下降用时}$$



首先分析只有 A、B 两种不同粒径粒子时的简单情形：W 为沉淀的总质量，显然上图中 $W - W_1 = \Delta W$ 表示表示在 A 粒子全部降下期间 B 粒子所下降的量；

$$\frac{\Delta W}{W_1} = \frac{m_B}{m_A} = \frac{v_B c_B}{v_A c_A} = \frac{r_B^2 c_B}{r_A^2 c_A}$$

(显然，t 时间内，若不考虑溶液的边界条件，则沉淀下来的某种粒径粒子质量 $dm = vtc \, dS$ ， dS 为溶液底面积， v 为沉降速率、 t 为沉降时间、 c 为单位体积溶液中含有的该粒径颗粒质量。



此时 $\frac{W_2 - W_1}{W_0}$ 即为 $d = d_1 \sim d_2$ 的粒子所占百分含量，其中 d_1, d_2 可根据 $d_i = \sqrt{\frac{18\eta h}{(\rho - \rho_0)gt_i}}$ 计算。

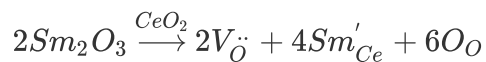
习题 4 什么是胶体的依数性？

胶体的依数性是指胶体的某些性质与胶体中的粒子数 (胶粒数) 的多少有关，和胶粒本身的性质无关。如渗透压 $\Pi = cRT$

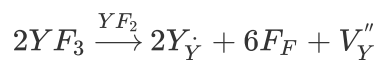
缺陷反应部分

习题 1 请写出下列缺陷反应方程式和分子式

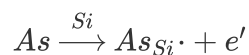
1) 氧化钐掺入氧化铈中 (取代掺杂)



2) YF_3 掺入 YF_2 中 (取代掺杂)



3) As 掺入 Si 中 (取代掺杂)



习题 2 叙述为什么温度升高会产生更多的缺陷？

一方面温度升高使热运动加剧，从而促进原子克服势垒形成肖脱基、弗兰克尔等类型的缺陷；

另一方面缺陷生成反应的自由能：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = \Delta_r H_m - T(\Delta S_{config} + \Delta S_T)$$

缺陷产生的熵变 (位形熵):

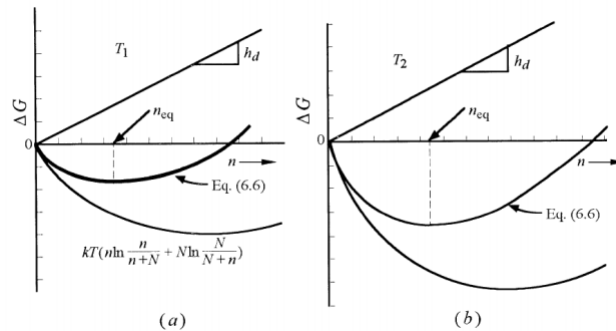
$$\Delta S_{config} = -k(N \ln \frac{N}{N+n_\nu} + n_\nu \ln \frac{n_\nu}{N+n_\nu}) > 0$$

原子振动熵:

$$\Delta S_T = k(N - \zeta n_\nu)(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1) + \zeta n_\nu k(\ln \frac{kT}{h\nu'} + 1) > 0$$

在完整晶体中形成缺陷的自由能变化为:

$$\Delta_r G_m = n_\nu h_d + kT n_\nu \zeta \ln \frac{\nu'}{\nu} + kT(N \ln \frac{N}{N+n_\nu} + n_\nu \ln \frac{n_\nu}{N+n_\nu}) > 0$$



绘图 ($T_2 > T_1$) 可得当温度升高时自由能 $\Delta_r G_m$ 最小点对应的 n_{eq} 增大, 即平衡缺陷浓度增大。

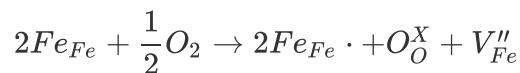
习题 3 氧化铁 Fe_xO 晶体中 $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.1$, 求其中空位缺陷的百分数浓度和 x 值。

由电性平衡:

$$\frac{0.1}{0.1+1} \times x \times 3 + \frac{1}{0.1+1} \times x \times 2 = 2$$

$$x = \frac{22}{23} = 0.9565$$

由于 FeO 氧化对应的缺陷反应为:



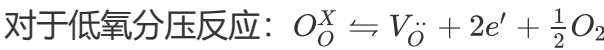
2 mol Fe^{3+} 对应 1mol V_{Fe}'' 空位, 空位浓度为 Fe 格点数目的 $\frac{1}{23}$ 、Fe 原子数目的 $\frac{1}{22}$, 再考虑氧原子, 则空位缺陷的原子百分数浓度为 $\frac{1}{45}$

习题 4 叙述如何判断非化学计量化合物的缺陷反应，如何测量非化学计量化合物的缺陷生成焓。

① 在确定温度下，非化学计量化合物的电导率都与氧分压的次方成比例，故可以做 $\ln \sigma - \ln P_{O_2}$ 图，从斜率判断该化合物的导电机制。

| 导电机制 | 缺阴离子型 | 阳离子间隙型 | 阴离子间隙型 | 缺阳离子型 |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 电导率性质 | $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ | $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ | $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ | $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}$ |

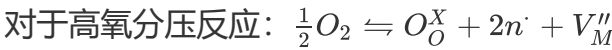
② 一些非化学计量化合物的缺陷反应和外界中的氧分压有关，假定质量作用定律适用于氧缺陷反应，并由 **Brower 近似**，即各类缺陷成对出现



$$[e'] = 2[V_O^{\cdot\cdot}] = 2[K]^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$



$$[V_M^{\cdot\cdot}] = 2[V_O^{\cdot\cdot}] = \sqrt{K}$$



$$[n^{\cdot}] = [2K]^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

③ 缺陷浓度可通过 X 光测材料电导率等方法获得，再测量真实氧分压，便可由 $K_{eq} = \exp(-\frac{\Delta G}{RT})$ 计算出反应吉布斯自由能改变量。

习题 5 叙述如何计算掺杂晶体的理论密度，和实验测试方法。

根据密度的定义可计算理论密度如下：

$$\rho = \frac{W}{V} = \sum_i \frac{(\text{晶胞中 } i \text{ 原子的位置数}) \cdot (\text{实际占据的分数}) \cdot (i \text{ 原子的原子量})}{N_A V}$$

其中 V 为一个晶胞的体积

实验测试方法：通过天平称样品干质量 m_1 ，将试样放入水中真空泵抽气至无气泡计算密度，测此时试样的排水后质量(重量) m_2 ，取出后测质量为 m_3 ，则 $\rho = \frac{m_1}{(m_3 - m_2)/\rho_{\text{水}}}$ 。

扩散、固相反应与表界面化学部分

习题 1 气体中扩散系数的推导

单位时间，单位面积上的传质量： $dM = -D \frac{dp}{dz}$ ，其中 D 为扩散系数，我们考虑与所选取的单位面积平面相距 $\bar{\lambda}$ 的粒子，则：

$$dM = \frac{1}{6} \bar{v} m [n(z_0 - \bar{\lambda}) - n(z_0 + \bar{\lambda})] = -\frac{1}{3} \bar{v} m \frac{dn}{dz} \bar{\lambda} = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \frac{dp}{dz}$$

其中 n 为分子数密度

$$\therefore D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$$

由热力学知识，气体的最可几速率为：

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

气体平均自由程：

$$\bar{\lambda} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

其中 d 为气体分子的直径，p 为压强

$$\therefore D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \times \frac{k_B T}{\pi d^2 p}$$

习题 2 液体中扩散系数的推导

在给定的温度条件下，半径为 R 的刚性球在粘度为 η 的连续介质中以速度 v 移动，则受到的阻力为：

$$f = 6\pi\eta Rv$$

假设物质在介质中的迁移由化学势来驱动，当扩散物匀速运动时，由能量守恒则有：

$$-\nabla\mu = 6\pi\eta Rv$$

根据物理化学知识：

$$\mu = \mu^0 + k_B T \ln \frac{c_1}{c_1 + c_2}$$

其中 c_1, c_2 分别为溶质、溶剂浓度，认为 $c_2 \gg c_1$ ，则：

$$\nabla\mu = -k_B T / c_1 \nabla c_1 = 6\pi\eta Rv$$

$$\Rightarrow J = c_1 v = -c_1 \frac{k_B T}{6\pi\eta R c_1} \nabla c_1 = -\frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

$$\Rightarrow D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$$

习题 3 扩散通量，扩散系数的量纲是什么

扩散通量： $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ 或 $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ($[M][L]^{-2}[T]^{-1}$ 或 $[n][L]^{-2}[T]^{-1}$)

扩散系数： $m^2 \cdot s^{-1}$ ($[L]^2[T]^{-1}$)

习题 4 什么是纯固相烧结，机理是什么？

烧结过程中没有液相出现和参与的烧结过程，主要依靠固相颗粒间曲率半径差产生的表面蒸汽压不同引起的蒸发-凝聚，及由于不同曲面下的空位浓度差异产生的固相内物质的扩散，以及沿表面扩散导致的物质迁移达到烧结致密的目的。最终粉末状物料中的孔隙率减小，晶粒之间的接触面积增大，强度提高，具体机理如下：

a) **蒸发-凝聚机理**：对相互接触并形成颈部的球体，球体表面 $\rho > 0$ ，因此蒸气压高，而颈部 $\rho < 0$ ，因此蒸气压低，因此物质将由颗粒表面蒸发并在颈部凝聚，质点之间接触面积生长的速率关系式：

$$\frac{x}{v} = \left(\frac{3\sqrt{\pi} M^{3/2} p_0}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} d^2} \right)^{1/3} \gamma^{-2/3} t^{1/3}$$

其中 M 为物质分子量， γ 为表面张力， p_0 为平面蒸气压，发现颈部随 $r^{1/3}$ 而增大；

b) **空位扩散传质机理**：材料内的缺陷浓度会随温度升高而增大，这些缺陷可在晶粒内部或沿晶界移动，在各部位的缺陷浓度存在差异，于是在颈部、晶界、内部之间存在由高到低的梯度，因此基元沿缺陷浓度梯度反方向，也即由内部向颈部迁移。

在体扩散中：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^3 D_v}{kT} \right)^{1/3} r^{-3/5} t^{1/5}$$

其中 $D_v = D' e^{-E/RT}$ ， D' 为空位扩散系数， $E = -RT \ln[h]$ ， $[h]$ 为平面空位浓度，这说明按照体积扩散进行烧结时，颈部半径的增大与烧结时间的 $1/5$ 次方成正比；

在表面扩散中：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^4 D_s}{kT} \right)^{1/7} r^{-4/7} t^{1/7}$$

其中 D_s 为表面扩散系数，这说明按照表面扩散烧结时，颈部半径 x 的增大与烧结时间的 $1/7$ 次方成正比。

习题 5 什么是液相烧结，液相在烧结过程中发挥什么作用？

1) 烧结过程中有液相出现和参与的烧结过程，液相促进固相颗粒重排、毛细管力促进气孔的排出，不同曲面固相在液相的溶解度差异产生的被烧结物质通过液相的扩散导致的物质迁移达到烧结致密的

2) a) 润滑效应：液相减小粉粒间摩擦力从而使颗粒易做相对运动，降低成型后的内应力； b) 毛细管压力：液相填满固相间的孔隙，由于液体薄膜的毛细现象产生压力，使坯体中的粉粒重新排布，增加空间利用率； c) 作为溶入-析出过程的载体，加速烧结过程； d) 促进固体颗粒的连接与生长，形成固态脉络。

习题 6 不同弯曲表面固体的表面蒸汽压，液相中的溶解度及表面下的空位浓度与曲率半径有什么关系？

① 表面蒸汽压与曲率半径：由开尔文公式：

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \frac{1}{r}$$

其中 p, r 分别为蒸汽压与曲率半径

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p_0}\right) \approx \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \frac{1}{r}$$

$$\Delta p = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \frac{p_0}{r}$$

所以：凸面 $r > 0, \Delta p > 0$ 。凹面 $r < 0, \Delta p < 0$ 。平面 $r \rightarrow \infty, \Delta p = 0$

② 溶解度与曲率半径：由开尔文公式，并类比上述推导有：

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\gamma_{l-s}M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

其中 c_1, c_2 分别为颗粒大小为 r_1, r_2 晶体的溶解度 $\therefore r \downarrow, c \uparrow$ 。

③ 空位浓度与曲率半径：设晶体中空位形成能为 E_V ，表层原子除需克服 E_V 外还需克服的能量：

$$E = \Delta p V_a$$

其中 Δp 为附加压力， V_a 为原子体积，则表面缺陷浓度：

$$C = \exp\left(-\frac{E_V}{RT} - \frac{2\gamma V_a}{rkT}\right) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\gamma V_a}{rkT}\right)$$

凸面 $r > 0, C < C_0$ ，凹面 $r < 0, C > C_0$ ，平面 $r = \infty, C = C_0$ 。