

# 物理化学III习题课

PART I

知识点梳理部分



- 时间：2022年1月5日（周三）上午10:00~12:00
- 地点：东区五教5407
- 考试范围：所有老师的PPT内容
- 考试形式：闭卷
- 可能的试题类型：选择、写方程式、简答、计算等
- 各部分比重（参考去年）
  - 晶体结构和缺陷（50%）
  - 固相反应（30%）
  - 相图（20%）
- 注意事项
  - 带计算器、铅笔、橡皮、直尺
  - 注意概念的理解和解题的方法

## • No.1 作业

- 作业中所有题都要熟练掌握
- 注意类型题，如把MO改成 $M_2O_3$ 的缺陷方程和掺杂方程
- 作业答案在学习指导里按章节给出

## • No.2 PPT

- 注意区分重点和非重点
- 合理分配复习时间

## • No.3 学习指导

- 在上面两项都已经完成后有时间可以看
- 可能会有笔误，以PPT为准

## • No.4 其他参考书

- Part I 晶体结构和缺陷 (50%)
  - 晶体结构
  - 缺陷
  - 缺陷平衡
  - 固溶体
- Part II 固相反应 (30%)
  - 固相反应热力学
  - 固相反应动力学
  - 固体表面化学
  - 交流阻抗谱
- Part III 相图 (20%)
  - 一元相图和二元相图
  - 三元相图

# 1 晶体结构



- 1.1 点阵 + 基元 = 晶体结构
- 1.2 晶体中原子的堆积 (fcc, hcp, sc, bcc, 金刚石)
- 1.3.1 配位多面体堆积 (space-filling polyhedra) 及其阳离子间距

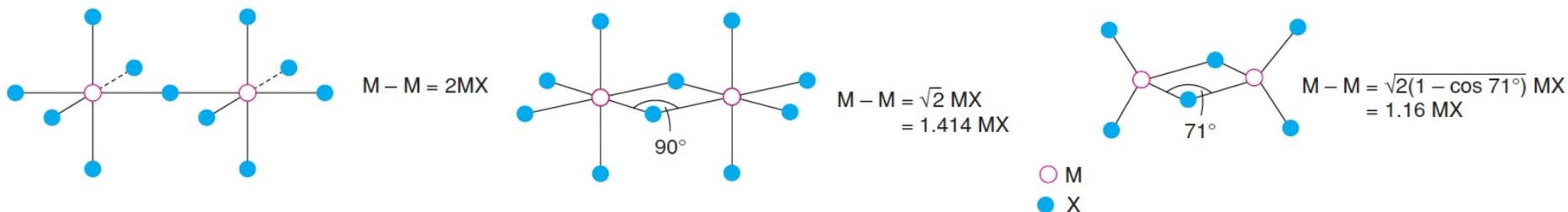


表 1.5 配位多面体的阳离子间距 (最大许可值)

配位形式	共顶	共棱	共面
两个四面体之间的 M-M	2.00M-X(tet.)	1.16M-X(tet.)	0.67M-X(tet.)
两个八面体之间的 M-M	2.00M-X(oct.)	1.41M-X(oct.)	1.16M-X(oct.)

## • 1.3.2 常见晶体的结构

- NaCl: 阴fcc, 阳0%Tet, 100%Oct,  $\text{NaCl}_6$ 八面体共棱
- CsCl: sc结构, 一种在顶点, 另一种在体心
- 闪锌矿: 阴fcc, 阳50%Tet, 0%Oct,  $\text{ZnS}_4$ 四面体共顶
- 纤锌矿: 阴hcp, 阳50%Tet, 0%Oct,  $\text{ZnS}_4$ 四面体共顶
- NiAs: 阴hcp, 阳0%Tet, 100%Oct,  $\text{NiAs}_6$ 八面体共面
- 萤石: 阳fcc, 阴100%Tet, 金属离子要足够大
- 反萤石: 阴fcc, 阳100%Tet
- 金红石: 四方,  $\text{TiO}_6$ 八面体共棱共顶
- 钙钛矿: A-12配位, B-6配位, 容忍因子 (0.85, 0.9, 1)
- 尖晶石: A占12.5%Tet, B占50% Oct
- 反尖晶石: B的一半在Tet, 另一半和A在Oct
- 硅酸盐: 桥连结构
- 金刚石、石墨、 $\text{C}_{60}$

- 1.4 影响离子晶体结构的因素（离子半径、Pauling规则、点阵能）

- 1.4.1 离子半径

- Goldschmidt半径：以NaCl<sub>6</sub>为标准，F<sup>-</sup>和O<sup>2-</sup>为起点
- Pauling半径：

$$R = \frac{C_n}{Z - \sigma}$$

- Shannon-Prewitt半径
- 三套半径不能混用
- 除Cr<sup>3+</sup>（P>G>S&P）外，一般有G>S&P>P
- 不同配位数下要加不同的修正系数

表 1.7 不同配位数下的离子半径的修正

配位数	12	8	6	4
修正系数	1.12	1.03	1	0.94

## • 1.4.2 Pauling结晶化学规则

- 第一规则（堆积规则）：在正离子的周围形一个负离子多面体，正、负离子之间的距离取决于正、负离子的半径之和，配位数取决于正、负离子的半径之比
- 第二规则（电价规则）

$$|Z_i - | = \sum M_j s_{ij}, \quad s_{ij} = \frac{m_j}{n_j}.$$

- 推广第二规则：

$$V_i = \sum_j b v_{ij}.$$

对第三周期， $b v_{ij} = (R_0/R)^N$ ，其中 $R_0 = 1.622$ ， $N = 4.290$

定量键价方法： $d_{ij} = R_{ij} - b \ln s_{ij}$

- 第三规则：能共棱就不共面，能共顶就不共棱
- 第四规则：在含有一种以上正离子的晶体中，高电价、低配位的正离子相互倾向于不共有配位多面体的几何元素
- 第五规则（节省原则）：晶体中实质不同的结构组成的种数，一般趋向为最小

- 1.4.3 离子晶体的点阵能  $U$

- Born-Haber 循环
- Born-Lander 公式

$$U = -\frac{e^2 Z_+ Z_- N_A A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Kapustinskii 公式

$$U = \frac{125200vZ_+Z_-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right)$$

## • Kröger-Vink 符号

缺陷内容  $V$  ” 缺陷的有效电荷数  
 $M$  缺陷位置

### (1) 化学计量缺陷

- Schottky 缺陷：对于 MO 晶体，出现等电荷量的  $V_M''$  和  $V_O\bullet\bullet$ ；
- Frenkel 缺陷：对于 MO 晶体，出现等电荷量的  $V_M''$  和  $M_i\bullet\bullet$ ；
- Schottky 缺陷一般出现在阴阳离子尺寸比较接近的晶体，Frenkel 缺陷比较容易出现在阴阳离子尺寸差别比较大的晶体中，此外在晶体结构堆积比较紧密的晶体中会优先产生 Schottky 缺陷。

### (2) 非化学计量缺陷（以 MO 晶体为例）

- 缺金属： $M_{1-y}O$ ，晶体中存在  $V_M''$ ；
- 富金属： $M_{1+y}O$ ，晶体中存在  $M_i\bullet\bullet$ ；
- 缺氧： $MO_{1-y}$ ，晶体中存在  $V_O\bullet\bullet$ ；
- 富氧： $MO_{1+y}$ ，晶体中存在  $O_i''$ 。



- 缺陷反应方程式的书写原则

- **物质守恒原则**：与化学反应方程式相同，缺陷反应方程式两边的质量应该相等，注意缺陷符号的右下标表示缺陷所在的位置，对质量平衡无影响；
- **电中性原则**：缺陷反应方程式两边的有效电荷数必须相等；
- **格位比例不变原则**：晶体中正负离子格位数之比保持不变，例如MO的格位比例为1:1， $M_2O_3$ 的格位比例为2:3，注意格位比例不变并非格位数保持不变，缺陷方程可能包含着格位数的产生和消灭。在形成电子缺陷时，不产生格位。

# 2 缺陷



## • 简单氧化物的缺陷方程（以 MO 晶体为例）

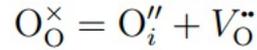
(1) Schottky 缺陷



(2) Frenkel 缺陷



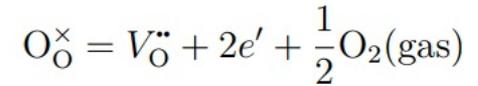
(3) 反 Frenkel 缺陷



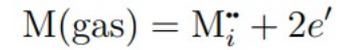
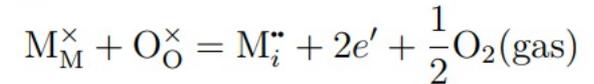
(4) 电子缺陷



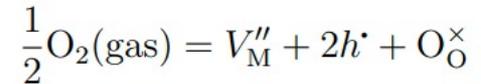
(5) 缺氧化合物  $MO_{1-x}$



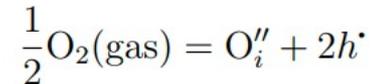
(6) 富金属化合物  $M_{1+x}O$



(7) 缺金属化合物  $M_{1-x}O$

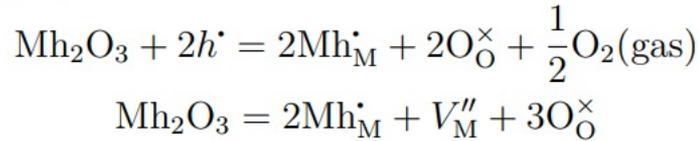


(8) 富氧化合物  $MO_{1+x}$

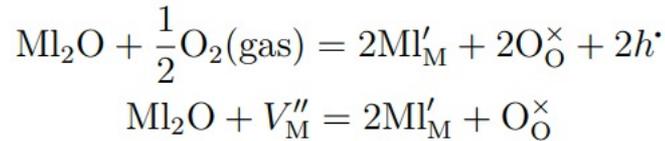


## • 掺杂反应方程

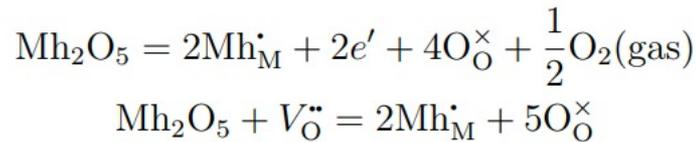
### 1. $M_{1-x}O$ 的高价掺杂



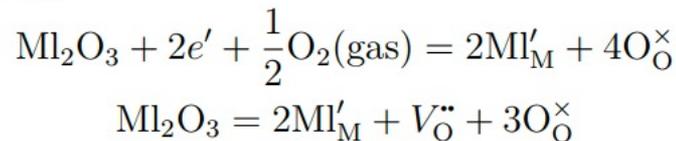
### 2. $M_{1-x}O$ 的低价掺杂



### 3. $MO_{2-x}$ 的高价掺杂

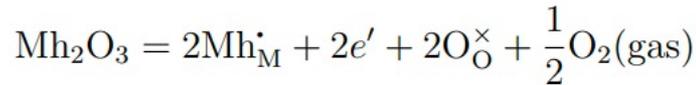


### 4. $MO_{2-x}$ 的低价掺杂

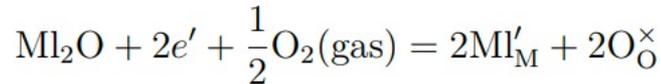
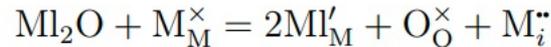


## • 掺杂反应方程

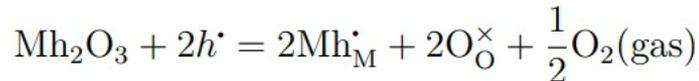
### 5. $M_{1+x}O$ 的高价掺杂



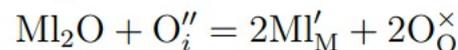
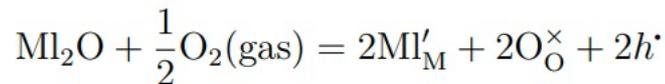
### 6. $M_{1+x}O$ 的低价掺杂



### 7. $MO_{1+x}$ 的高价掺杂



### 8. $MO_{1+x}$ 的低价掺杂



## • 掺杂反应方程

9.  $Mh_2O_3$  高价掺杂 MO 的三种情形

(1)  $Mh_2O_3$  进入三个 MO 的格位，三个 MO 中的一个 M 格位成为 M 空位，产生的 M 空位补偿电荷；



(2)  $Mh_2O_3$  进入两个 MO 的格位， $Mh_2O_3$  中的一个氧原子成为氧气，并释放电子补偿电荷；



(3)  $Mh_2O_3$  进入两个 MO 的格位， $Mh_2O_3$  中的多余的一个氧原子成为氧间隙。



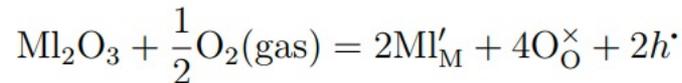
## • 掺杂反应方程

10.  $Ml_2O_3$  低价掺杂  $MO_2$  的三种情形

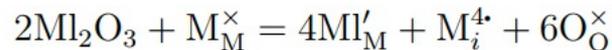
(1)  $Ml_2O_3$  进入两个  $MO_2$  的格位,  $MO_2$  的四个氧位中的一个成为氧空位, 产生的氧空位补偿电荷;



(2)  $Ml_2O_3$  进入两个  $MO_2$  的格位, 由于  $Ml_2O_3$  比两个  $MO_2$  少一个氧, 可通过氧气获得补偿, 空穴补偿电荷;



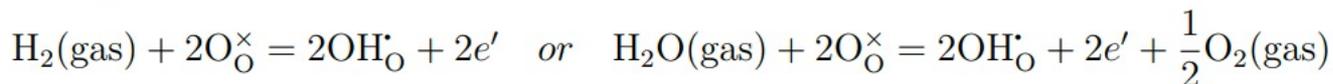
(3) 两个  $Ml_2O_3$  进入三个  $MO_2$  的格位, 缺少的 M 格位由正常的 M 格位提供, 同时这个格位的 M 原子进入间隙.



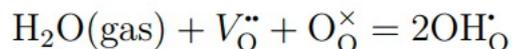
## • 掺杂反应方程

### 11. 氧化物中溶解氢

(1) 在氧化或者温和的还原气氛中，氢原子被电离成质子，质子会与晶格氧结合，形成  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ ；



(2) 对于缺氧化合物，溶解氢的过程中消耗氧空位；



(3) 氢原子在晶体中的存在形式

- 与晶格氧结合形成  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  或  $\text{H}_\text{i}$ ；
- 还原气氛下形成  $\text{H}_\text{i}^\times$ ；
- 在更强的还原气氛下取代晶格氧形成  $\text{H}_\text{O}$ ；

### 12. 多元氧化物中的缺陷

(1) 钙钛矿型二元氧化物很难达到 A 位和 B 位阳离子的比例为 1:1，在高温下易形成形成 A 位阳离子空位；

(2) 对于多元化合物，先写出正常的合成反应，再将被掺杂的元素换成掺杂元素，写出缺陷方程。

# 3 缺陷平衡



- 化学反应模型

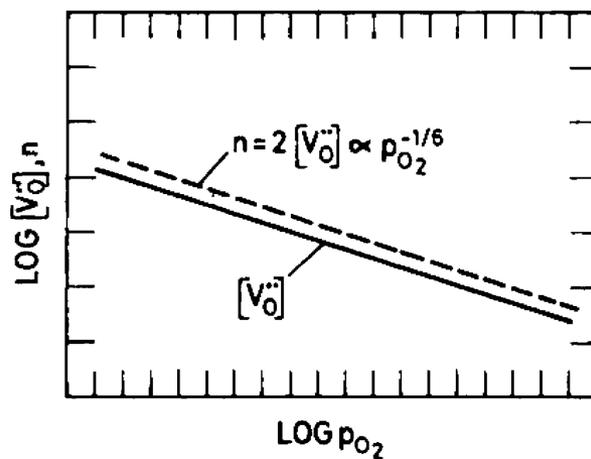
对于一个化学反应，有  $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -RT\ln K$ ，因此平衡常数为

$$K = K^\ominus \exp\left(-\frac{\Delta H^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ominus}{RT}\right).$$

对比两个模型， $K^\ominus = \exp\left(\frac{\Delta S^\ominus}{R}\right)$  只包含了振动熵的贡献，不包括构型熵的贡献。

可以对  $\ln K$  和  $\frac{1}{T}$  作图，截距为  $\frac{\Delta S^\ominus}{R}$ ，斜率为  $-\frac{\Delta H^\ominus}{R}$ 。

- Brouwer图：log[ ]-log $p_{O_2}$  关系图



# 3 缺陷平衡

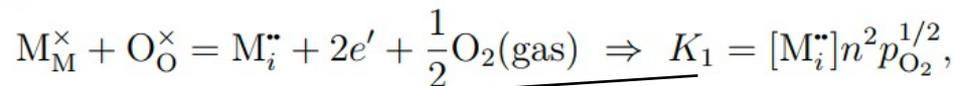


## • 处理问题的一般方法

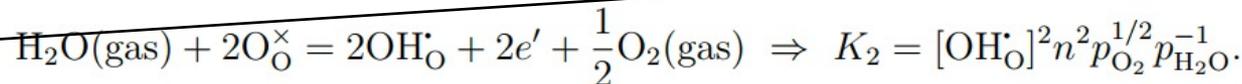
例 3.3 分析富金属氧化物  $M_{1+x}O$  的氢掺杂缺陷平衡.

答案 缺陷方程:

1. 缺陷方程



2. 平衡常数



3. 电中性条件

电中性条件:  $n = [OH_O^\bullet] + 2[M_i^{\bullet\bullet}]$ .

(1) 干燥条件时,  $n \approx 2[M_i^{\bullet\bullet}]$ , 因此

4. 舍极小量

$$n \approx 2[M_i^{\bullet\bullet}] = 2(K_1)^{1/3}p_{O_2}^{-1/6},$$

$$[OH_O^\bullet] = K_2^{1/2}(2K_1)^{-1/3}p_{O_2}^{-1/12}p_{H_2O}^{1/2}.$$

5. 代入求解

(2) 潮湿条件时,  $n \approx [OH_O^\bullet]$ , 因此

$$n \approx [OH_O^\bullet] = K_2^{1/4}p_{O_2}^{-1/8}p_{H_2O}^{1/4},$$

$$[M_i^{\bullet\bullet}] = K_1K_2^{-1/2}p_{O_2}^{-1/4}p_{H_2O}^{-1/2}.$$

- 4.1.1 什么是固溶体
- 4.1.2 固溶体的分类
- 4.2 影响固溶体的因素
  - 温度：高温有利于形成固溶体
  - 原子或离子尺寸（0.15，0.3）
  - 晶体结构类型的影响：溶质与溶剂晶体结构类型相同利于形成连续固溶体
  - 电负性：电负性相近有利于固溶体的生成
  - 电价因素
- 4.3 研究固溶体的一般方法
  - X 射线衍射
  - 测量密度
  - 热分析法

# 5 固相反应



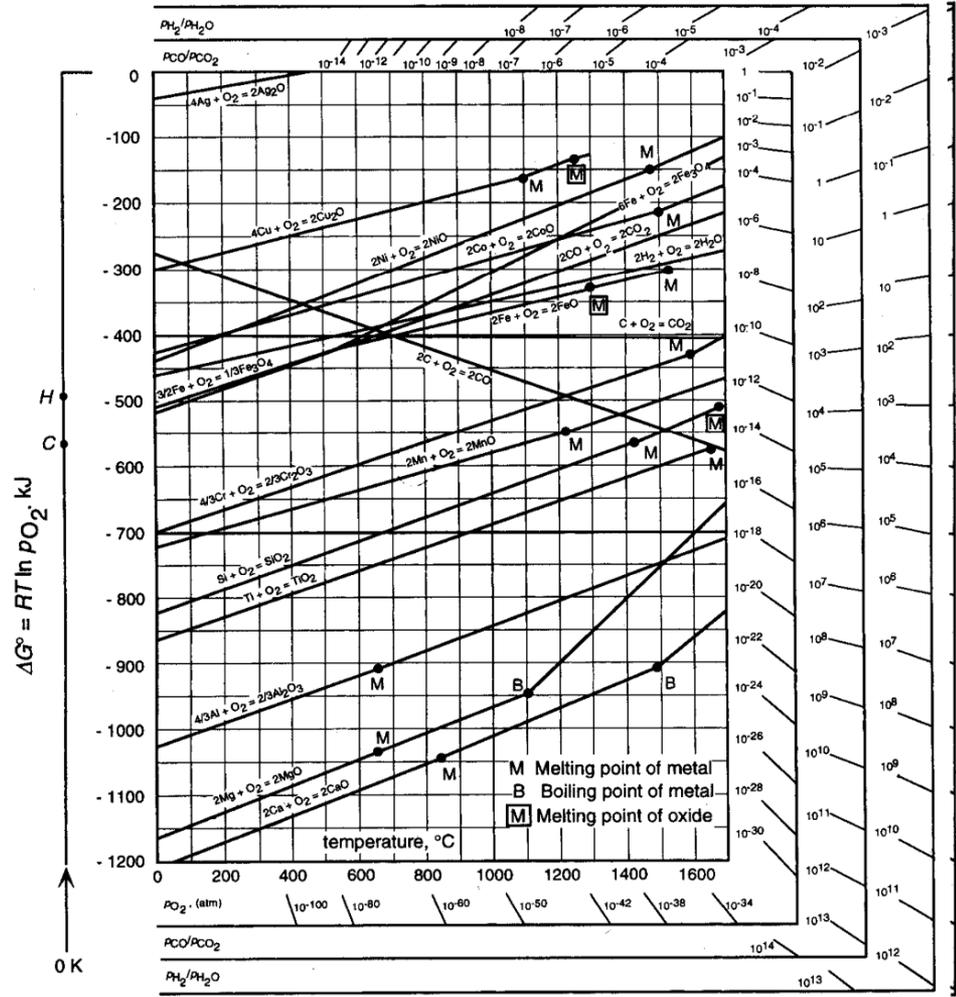
- 5.1 固相反应的概念和分类

- 5.2 固相反应热力学

- van't Hoff 规则：对于反应物和生成物都是固相的纯固相反应，总是往放热的方向进行。当固相反应中有液相或气相参与时，该规则不适用。

- Ellingham图

- 横纵坐标
- 单位
- 斜率
- 截距
- 相变点
- 上下关系
- 水、二氧化碳参与



# 5 固相反应

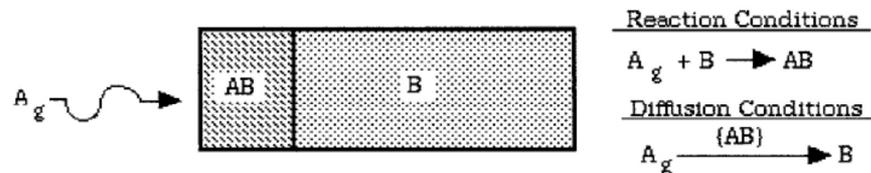
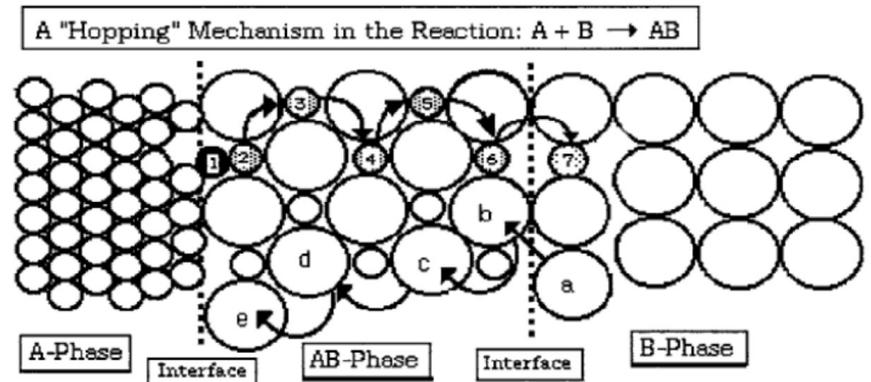
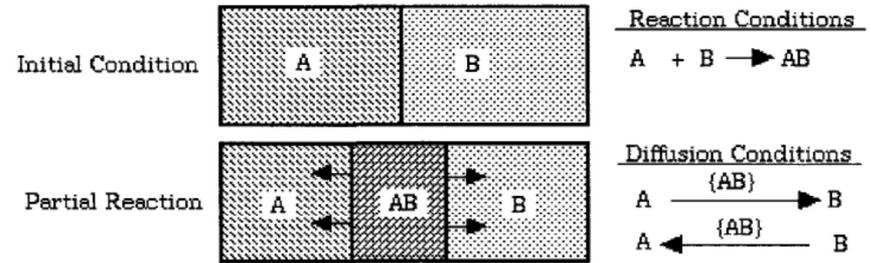


## • 5.3 一种固态物质的反应（四类）

- 单一物相反应
- 相变反应：一级相变、二级相变
- 离溶（脱溶）反应和透明消失反应
- 固体的热分解反应

## • 5.4 固固反应和固气反应

- 双向扩散模型
- 置换跳跃机制
- 固气反应模型

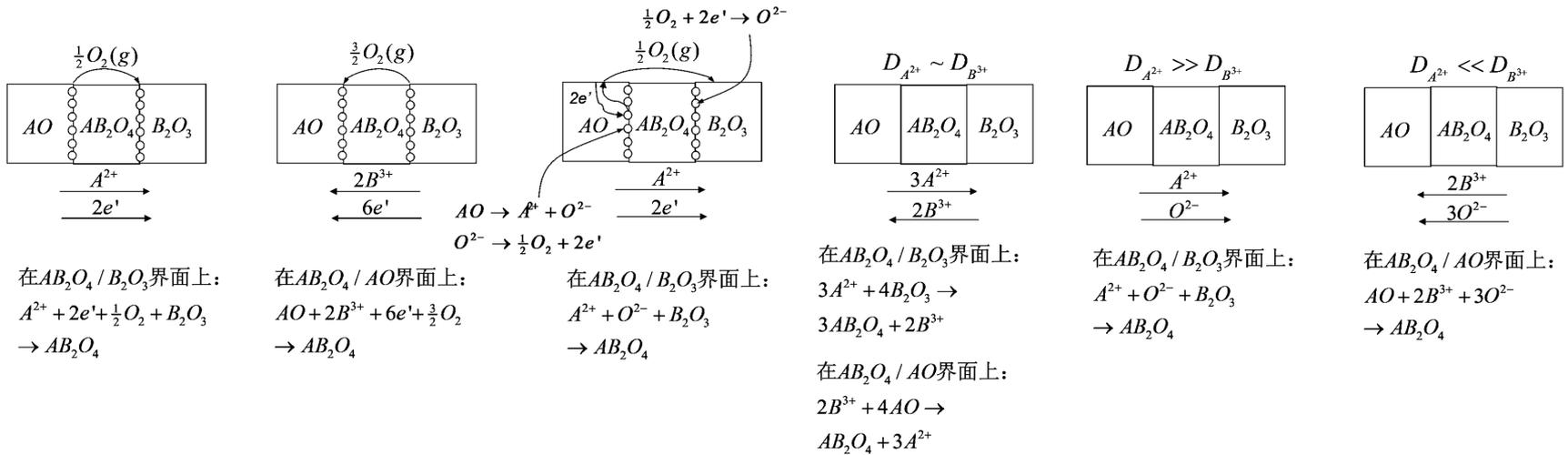


# 5 固相反应

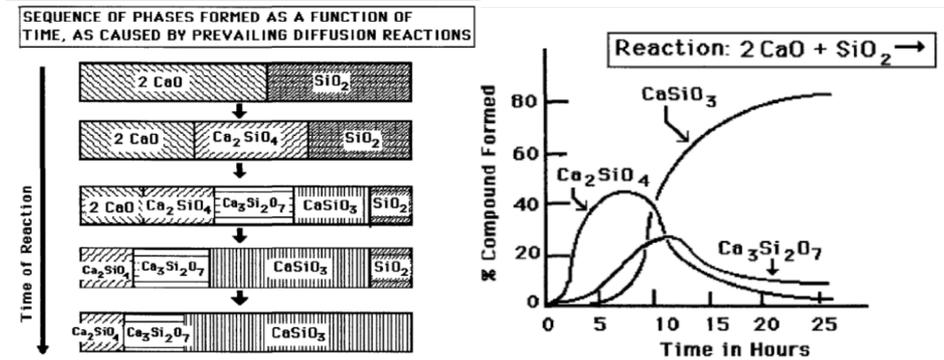


## 5.5 两种氧化物间的固相反应

- 尖晶石类合成反应（三种气相运输机理 + 一种离子扩散机理）



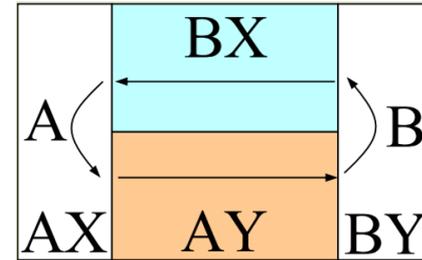
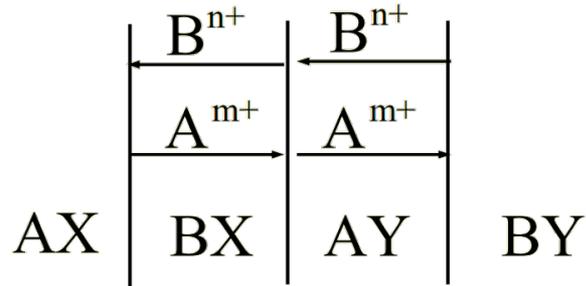
- 硅酸盐类合成反应  
(反应产物可能不唯一)



# 5 固相反应



- 5.5 两种氧化物间的固相反应
  - 固相复分解反应（Jost双层模型和Wagner镶嵌块模型）



- 5.6 固相反应动力学
  - 基本原理：动力学基本原理 & Fick第一定律

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{kC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta}$$

## • 5.6 固相反应动力学

- 固-液溶解反应
- 扩散控制
- 反应控制
- 联合控制

假设固体平板的面积为  $A$ ，反应物浓度为  $C$ ，扩散界面层的厚度为  $\delta$ ，已知反应速率的定义式为

$$r = \frac{dm}{dt}. \quad (5.6.8)$$

(1) 在界面处的反应远快于反应物在界面层的扩散，则  $C_i = 0$ ，反应为扩散控制

$$r = \frac{D}{\delta} A(C - C_i) = k_1 AC \quad \left(k_1 = \frac{D}{\delta}\right), \quad (5.6.9)$$

因此

$$\frac{dm}{dt} = k_1 AC, \quad (5.6.10)$$

$$\Delta m = -k_1 AC \Delta t. \quad (5.6.11)$$

(2) 在界面处的反应远慢于反应物在界面层的扩散，则  $C_i = C$ ，反应为界面反应控制

$$r = k_2 AC_i^n = k_2 AC^n. \quad (5.6.12)$$

(3) 在界面处的反应与反应物在界面层的扩散速率相当时，反应为联合控制， $C_i \neq 0$

$$r = k_1 A(C - C_i) = k_2 AC_i^n \quad (5.6.13)$$

讨论：(i) 如果固体不是平板状而是球形，则固体总面积为

$$A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3}. \quad (5.6.14)$$

(ii) 流体速率的影响：扩散控制时，搅拌速率增加，溶解加快；化学反应控制时，搅拌速率对溶解几乎没有影响。

(iii) 温度的影响：扩散控制时，温度有轻微影响；反应控制时，温度有强烈影响。

(iv) 反应物浓度的影响：低浓度时，扩散控制；高浓度时，反应控制。

(v) 固体面积的影响： $r \propto A$ 。

## • 5.6 固相反应动力学

### • 化学反应动力学控制的反应

#### 1. 均相二元系统反应

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(C-x)^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}} \right] = k_n t \quad (5.6.15)$$

#### 2. 非均相固相反应

反应基本条件：反应物间的机械接触，即在界面上进行反应与接触面积有关。

转化率 ( $G$ )：参与反应的反应物在反应过程中被反应了的体积分数（或质量分数）。

#### (1) 球形或立方体形颗粒：

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = k_0 t, \quad (5.6.16)$$

$$f_1(G) = (1 - G)^{-2/3} - 1 = k_1 t. \quad (5.6.17)$$

#### (2) 长圆柱形颗粒：

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/2} = k_0 t, \quad (5.6.18)$$

$$f_1(G) = (1 - G)^{-1/2} - 1 = k_1 t. \quad (5.6.19)$$

#### (3) 板状颗粒：

$$f_0(G) = G = k_0 t, \quad (5.6.20)$$

$$f_1(G) = \ln(1 - G) = k_1 t. \quad (5.6.21)$$

## • 5.6 固相反应动力学

### • 扩散动力学控制的反应（Jander方程和Gingsting方程）

#### 1. 平板接触反应

$$x^2 = \frac{2DC_0M}{\rho}t = kt \quad \left( k = \frac{2DC_0M}{\rho} \right). \quad (5.6.22)$$

#### 2. 粉末反应

(1) Jander 方程：把粉体颗粒视为规则的球形，适用于反应的初期。但是 Jander 模型延用了一维扩散控制反应模型（抛物线增长定律），没有考虑反应过程中扩散截面积的变化和反应前后的体积变化。

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - G}\right)^2 = \frac{2kt}{R^2}. \quad (5.6.23)$$

(2) Gingsting 方程：适用于更大的反应程度，但是也没有考虑反应物和生成物之间的摩尔体积差别。

$$1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \frac{2DC_0}{\varepsilon R^2}t = kt. \quad (5.6.24)$$

(3) Carter 方程：对反应物和生成物之间的摩尔体积差进行了修正。

$$[1 + (z - 1)G]^{2/3} + (z - 1)(1 - G)^{2/3} = z + (1 - z)\frac{2DC_0}{\varepsilon R^2}t. \quad (5.6.25)$$

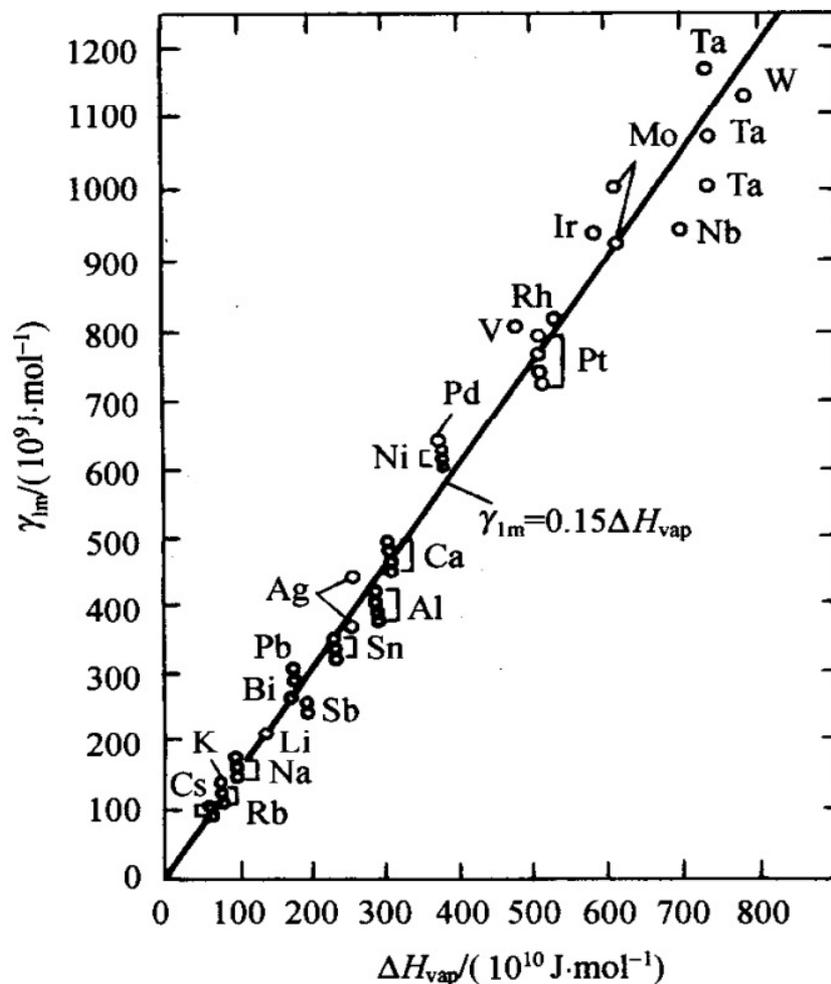
- 界面和表面：密切接触的两相之间的过渡区（约几个分子的厚度）称为**界面**（interface），如果其中一相为气体，这种界面通常称为**表面**（surface）。
- **固体的表面**
  - 理想表面：半无限的晶体
  - 清洁表面：台阶、弛豫、重构
  - 吸附表面：顶吸附、桥吸附、填充吸附、中心吸附
  - 固体的表面自由能和表面张力：二者数值不相等
  - 表面偏析：表面张力较小的组分将在表面上偏析（富集），表面张力相等时不发生偏析
  - 表面力场：化学力（本质是静电力）、分子引力（定向作用（极-极）、诱导作用（极-非）、色散作用（非-非））

- 表面结构是表面上0.5~2nm原子的排列
- 表面结构的分类：弛豫、重构、偏析、化学吸附、化合物、台阶。
- **表面双电层模型**：产生表面双电层效应的程度主要取决于离子极化性能。表面效应所能达到的深度与阴、阳离子的半径差有关，差值越大深度越深。离子极化性能越大，双电层越厚，表面能越低、硬度越低。
- 粉体表面结构：粉体在制备过程中，由于反复地破碎，不断形成新的表面。表面层离子的极化变形和重排使表面晶格畸变，有序性降低。因此，随着粒子的微细化，比表面增大，表面结构的有序程度受到越来越强烈的扰乱并不断向颗粒深部扩展，最后使粉体表面结构趋于无定形化。
- 贝尔比层：在最表层一般产生一薄层与体内性质有明显差异的非晶态层，称为贝尔比层，其厚度为5~100nm。

# 6 固体表面化学



- 不同金属在其熔点时的摩尔表面自由能和蒸发热之间的关系

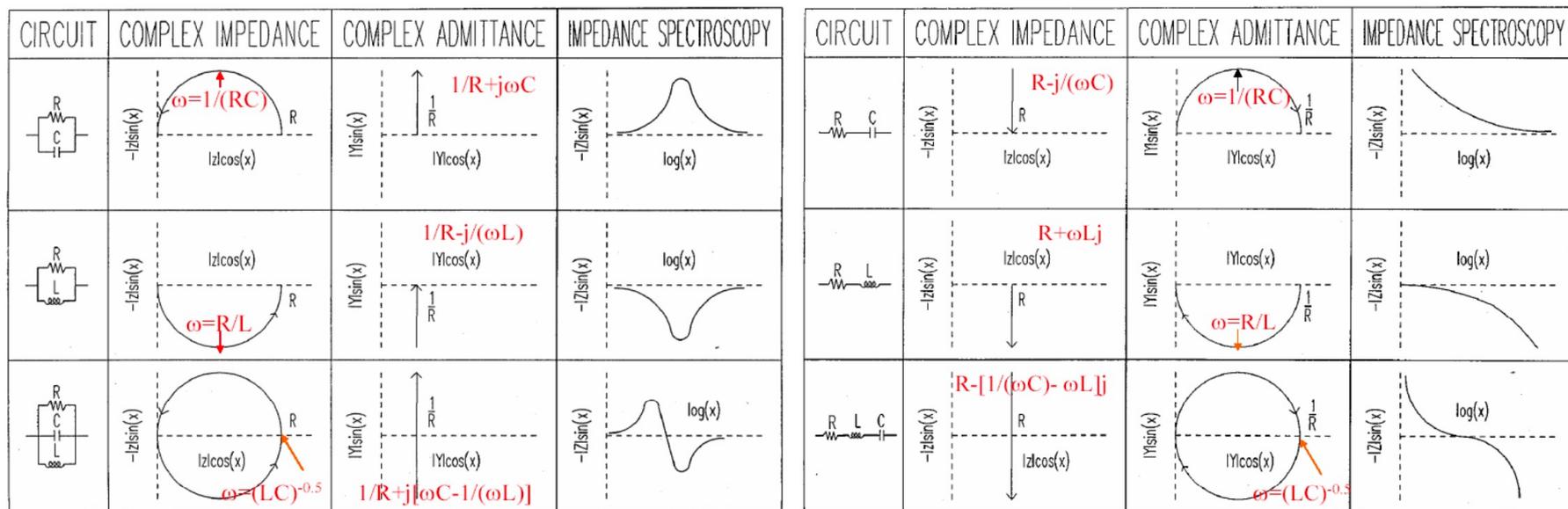


# 7 交流阻抗谱技术



- 交流阻抗谱是阻抗的负虚部 ( $-Z''$ ) 对阻抗的实部 ( $Z'$ ) 作图

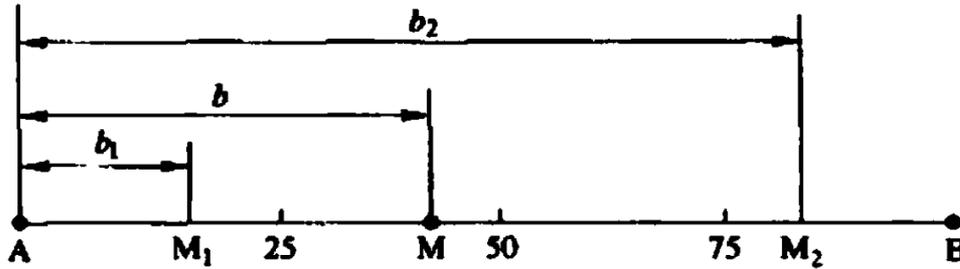
CIRCUIT	IMPEDANCE		ADMITTANCE	
	REAL	IMAGINARY	REAL	IMAGINARY
	$R$	$0$	$\frac{1}{R}$	$0$
	$0$	$\omega L$	$0$	$-\frac{1}{\omega L}$
	$0$	$-\frac{1}{\omega C}$	$0$	$\omega C$



# 8 相图

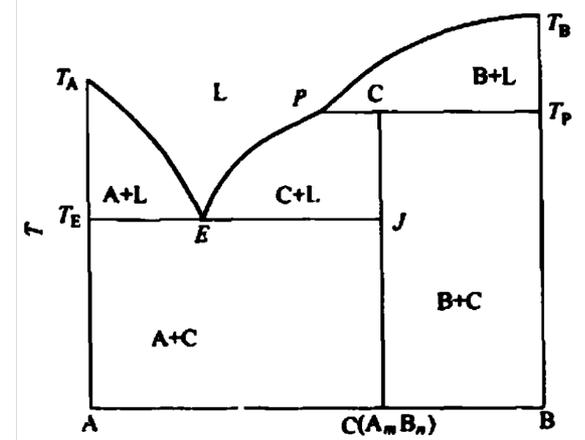
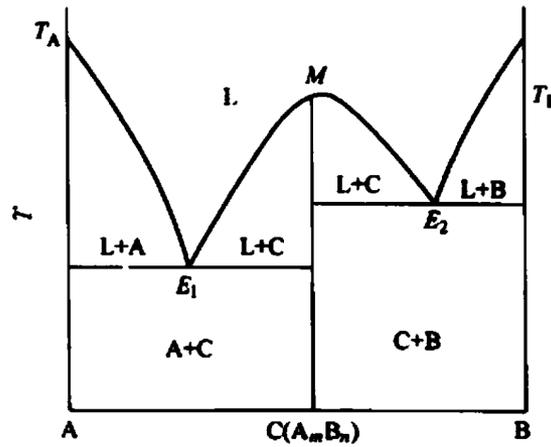
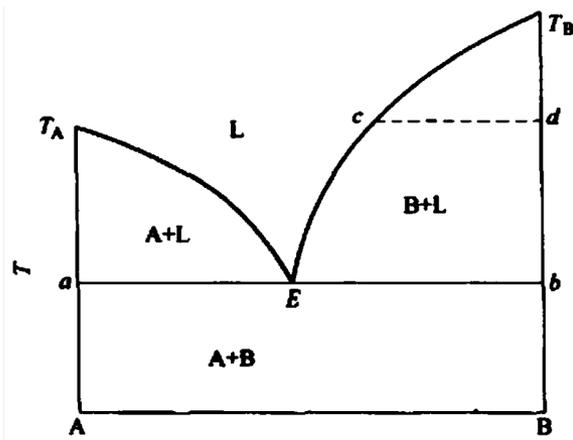


- 杠杆规则



$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{b_2 - b}{b - b_1} = \frac{MM_2}{M_1M}$$

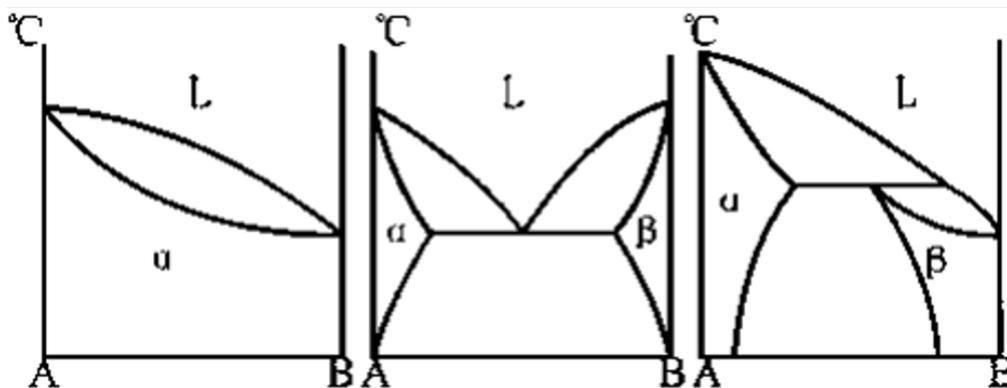
- 二元相图



# 8 相图



- 匀晶、共晶、包晶



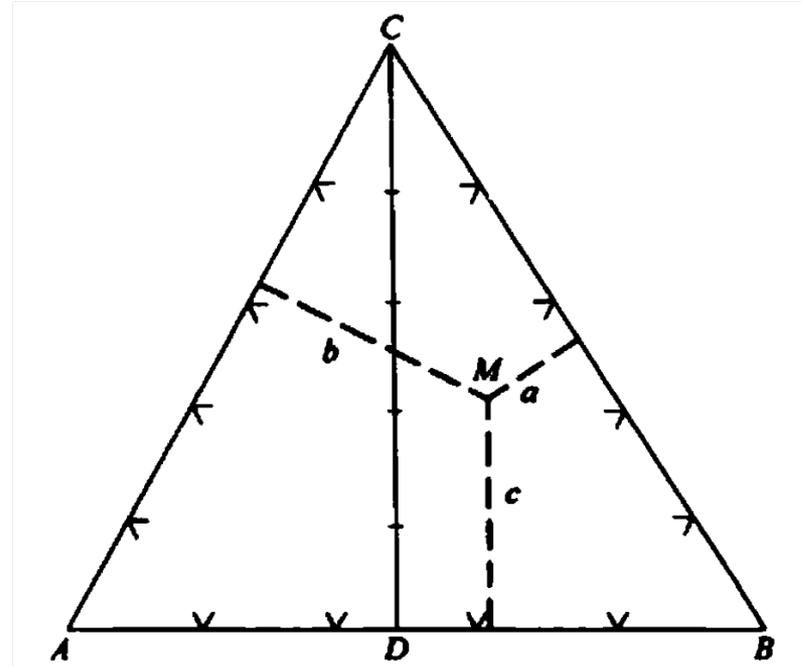
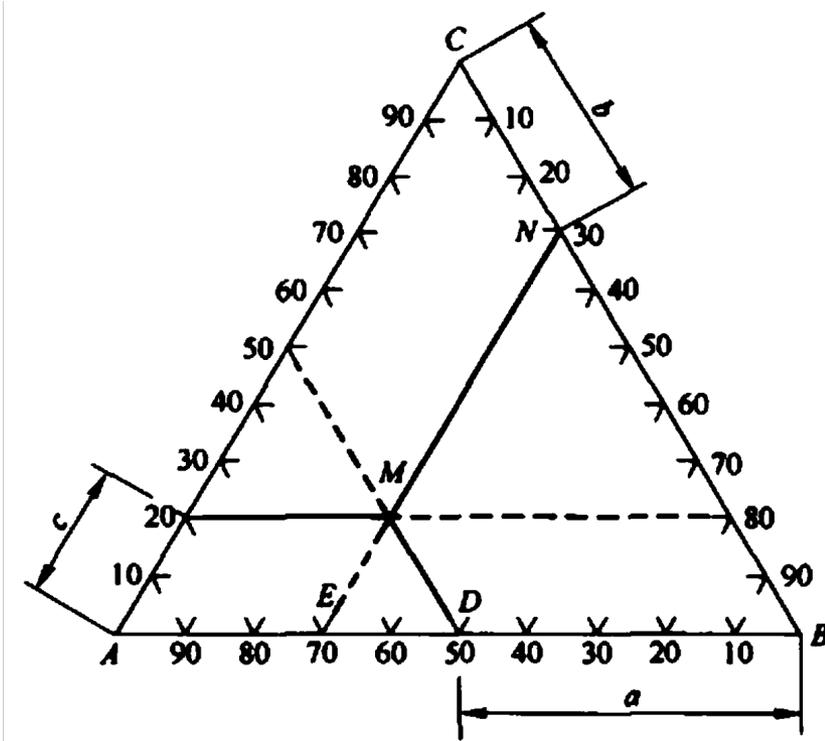
- 二元相图的几何规律

- 相邻相区的相数差 1（点接触除外）——相区接触法则；
- 三相区的形状是一条水平线，其上三点是平衡相的成分点；
- 若两个三相线中有 2 个相同相，则两水平线之间必是由这两相组成的两相区；
- 单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区；
- 体系中最多只能三相共存

# 8 相图



- 浓度三角形：平行线规则、垂直线规则





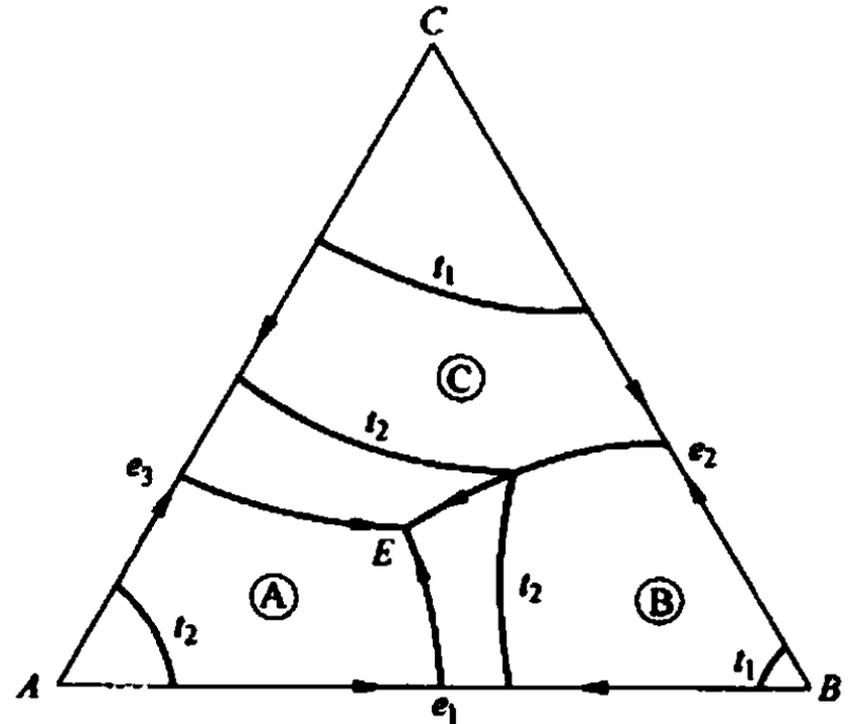
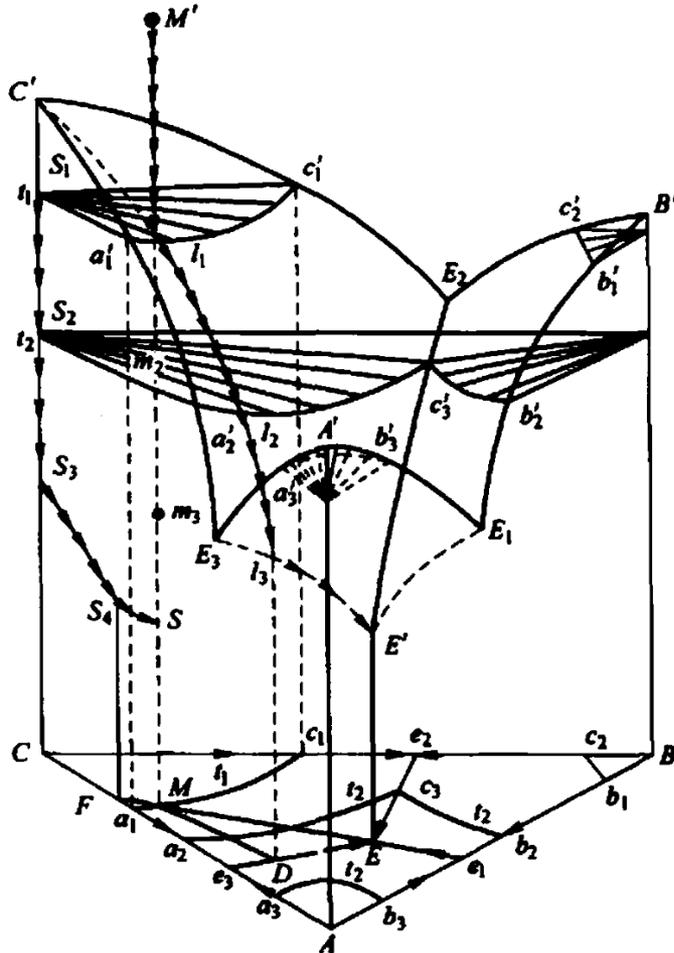
## • 浓度三角形的基本规则

- 等含量规则：平行于一边直线上的所有点，其组成都含有等量的对顶角成分。
- 等比例规则：任一顶点向对边引一射线，线上所有各点含其余两组分的数量比例相等。
- 背向规则：析晶过程沿着等比例规则中射线的方向，即背向顶点的方向进行。
- 杠杆规则：两个原物系的比例与连接各原物系组成点至新物系组成点的线段长度成反比。
- 重心规则：三个物系混合形成的新物系在原来三个物系对应点围成的三角形质量重心处。
- 交叉规则：新物系在原来三个物系对应点围城的三角形之外且位于共点延长线范围内，则位于交叉位的两个物系位于等号的同一侧。
- 共轭规则：新物系在原来三个物系对应点围城的三角形之外且位于交叉延长线范围内，则画出新的大三角形书写关系式。

# 8 相图



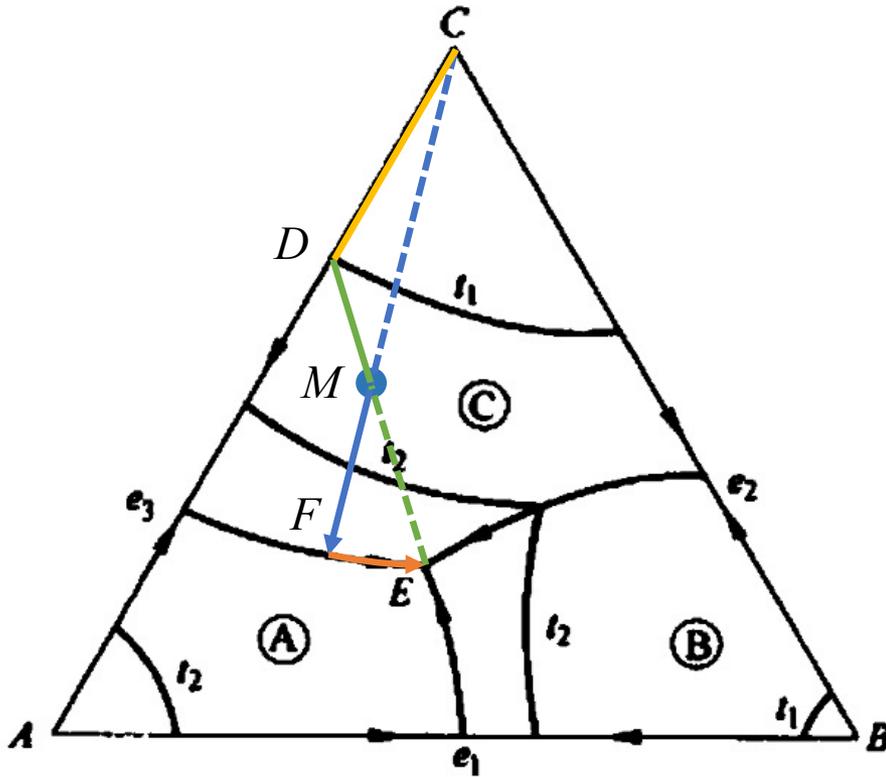
- 简单低共熔类型的三元相图



# 8 相图



## 析晶路线作图

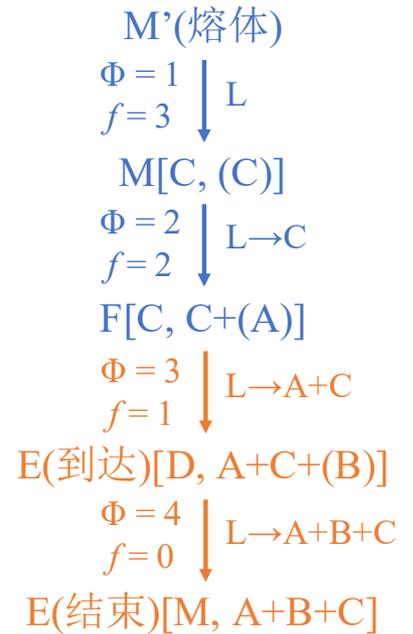


1. 由于M在C的初晶区内，因此从C出发连接CM并延长到 $e_3$ E线的F点上；

2. 沿着温度下降的方向移动到E点；

3. 连接EM并延长交到AC边的D点上；

4. 连接CD，完成作图。

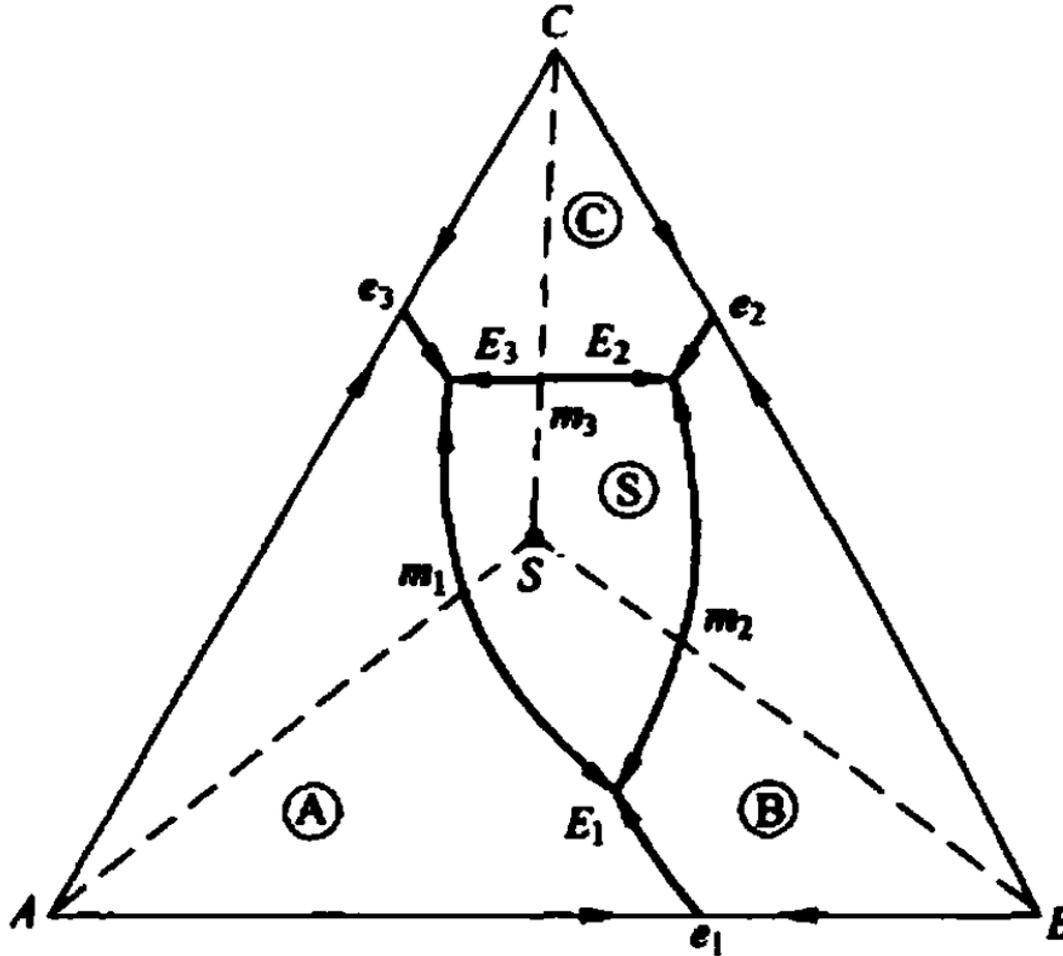




# 8 相图



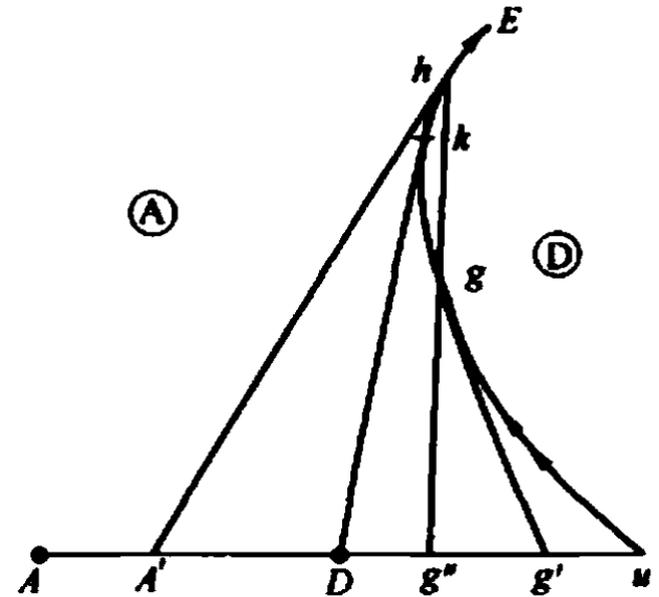
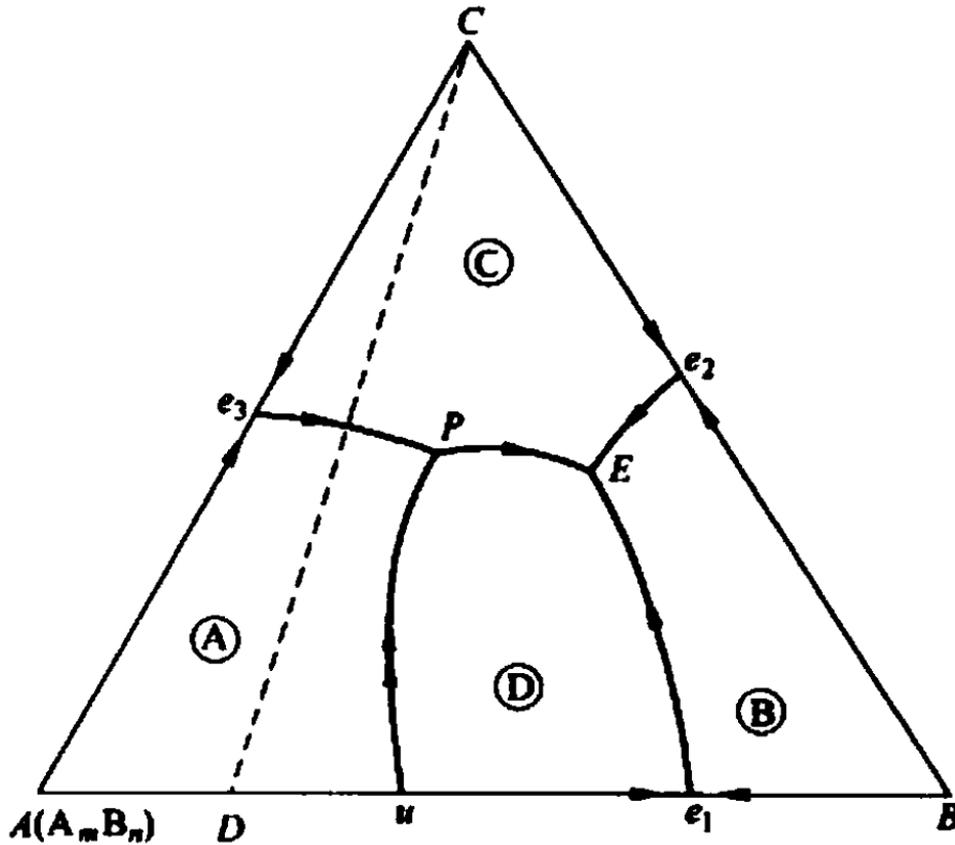
- 生成一个稳定的三元化合物的相图



# 8 相图



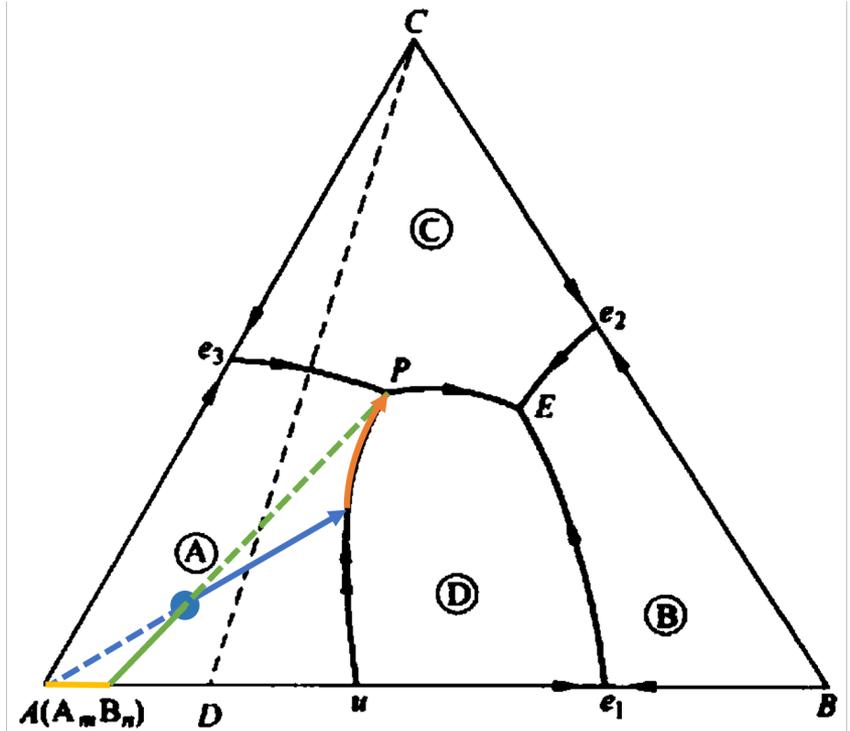
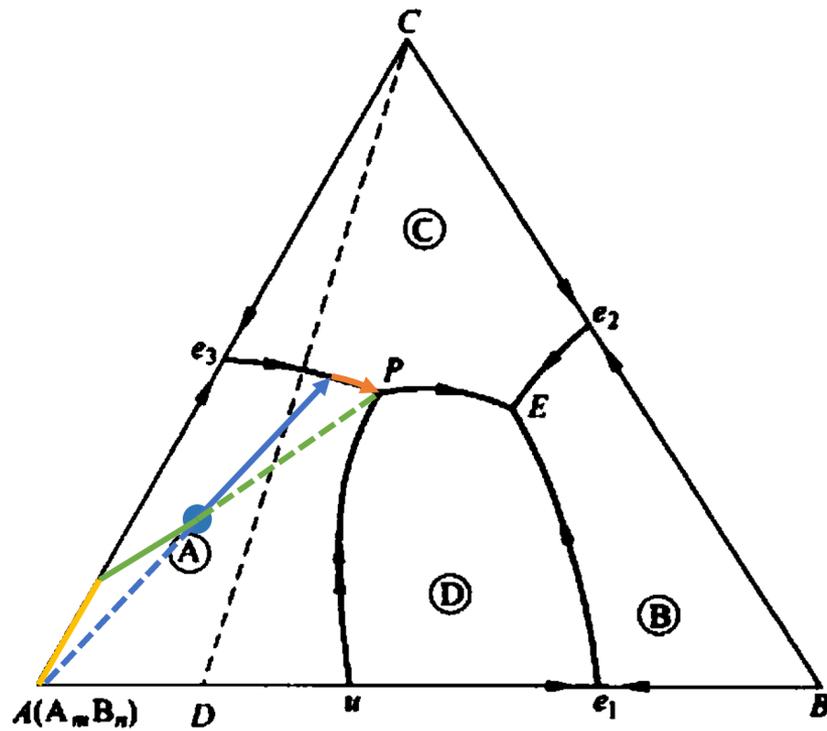
- 生成不稳定的二元化合物的三元相图和切线规则



# 8 相图



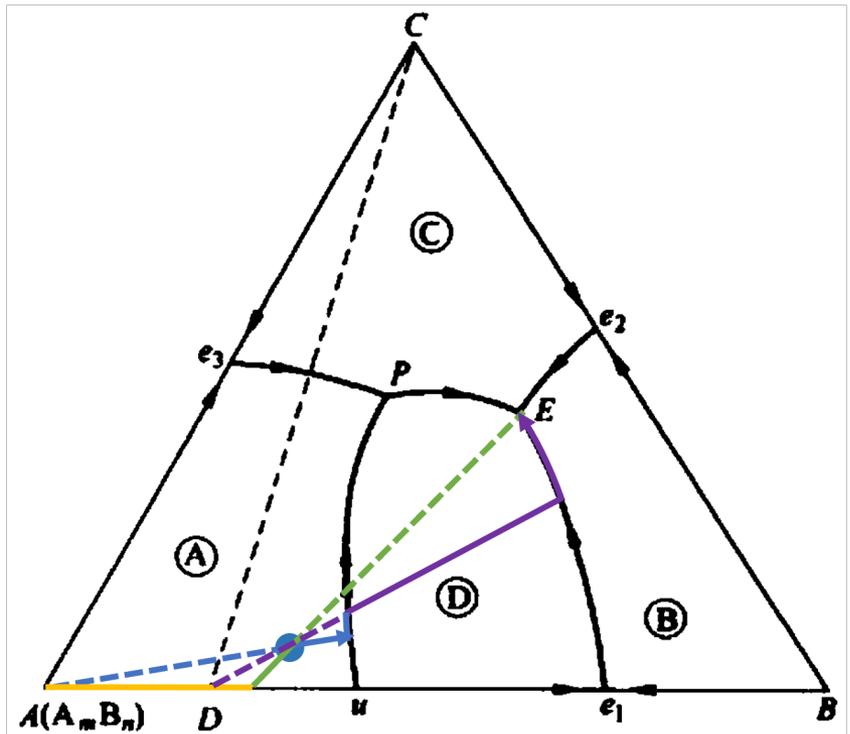
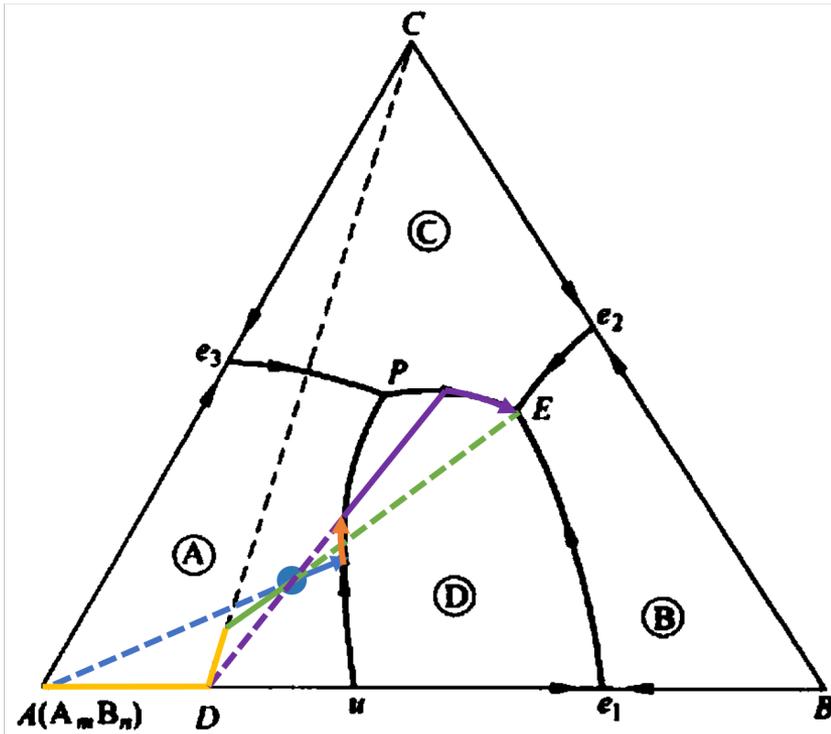
- 生成不稳定的二元化合物的析晶过程



# 8 相图



- 生成不稳定的二元化合物的析晶过程



# 8 相图



- 生成不稳定三元化合物的析晶过程

