



中等專業學校教學用書

物理化学及硅化学

Г. И. 柯留考夫斯基 著
Л. А. 馬奴伊諾夫

高等教育出版社



中等專業學校教學用書



物理化学及硅化学

Г. И. 柯留考夫斯基 著
Л. А. 馬奴伊諾夫
任 德 熙 等 譯

高等教育出版社

本書系根据苏联国立建筑材料書籍出版社 (Государственное издательство литературы по строительным материалам) 1950 年出版的柯留考夫斯基 (Г. И. Ключковский) 及馬奴伊諾夫 (Л. А. Мануйлов) 合著的“物理化学及硅化学” (Физическая химия и химия кремния) 一書譯出。原書經苏联建筑材料工业部学校管理局审定为中等技术学校的教科書。

本書敘述了物理化学、胶体化学和硅化学, 內容共分下列八章: 物質构造, 硅化学, 物質的聚集状态, 眞实溶液, 电化学, 分散体系, 化学变化及热化学。各章內容着重敘述了对于硅酸盐工业最主要的理論, 并引用了不少硅酸盐工业中的实际例子來說明某些原理。例如在物質的聚集状态一章中敘述了熔融硅酸盐表面張力和粘度的測定法, 硅酸盐的晶体构造及物質的玻璃状态及其构造; 在分散体系一章中介紹了紅色玻璃的制造过程及原理、水泥的凝固和硬化过程及原理、粘土的胶体性質; 在化学变化一章中敘述了固体間的反应、相律及硅酸盐的一元系、二元系及三元系的熔点圖等等。

本書最适于中等技术学校硅酸盐 (耐火材料, 陶磁, 水泥, 玻璃等) 专业作为教材用, 也可供硅酸盐工业的技术人員及高等工业学校硅酸盐专业作为参考之用。

本書系天津大学教授兼化工系主任汪德熙主譯, 合譯者有陈惟同、郭崇濤、屠勇及胡宗民, 全書并經汪德熙負責校訂。

物理化学及硅化学

Г. И. 柯留考夫斯基, Л. А. 馬奴伊諾夫著

汪德熙等譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

民族印刷厂印裝 新华書店發行

統一書号13010·202 開本850×1168¹/₃₂ 印張9¹⁵/₁₆ 插頁1

字數235,000 印數10,501—12,500 定價 羊(8)1.00

1957年3月第1版 1960年1月北京第4次印刷

目 录

緒論	7
第一章 物質構造的一般概念	11
1. 原子和它的構造	11
2. 化学鍵与原子价	23
3. 絡合物	28
4. 离子	30
5. 極化作用	33
第二章 硅化学	36
6. 地壳中的硅	36
7. 硅和它的性質	37
8. 硅和氫的化合物	39
9. 硅和金屬的化合物	40
10. 硅和鹵素的化合物	40
11. 氟硅酸及它的鹽类	43
12. 硬化剂	45
13. 硅和碳的化合物	46
14. 硅的有机化合物	47
15. 硅的氧化物	48
16. 二氧化硅	49
17. 含水硅石	55
18. 硅酸	58
19. 硅酸的鹽类——硅酸鹽	60
20. 碱金屬的硅酸鹽	60
21. 水玻璃	62
22. 碱土金屬的硅酸鹽	65
23. 关于硅酸鋅、錳、鉄、銅、镍、鈷及鉛的一般論述	71

24. 硅酸鋁.....	73
25. 鋁硅酸酐.....	75
26. 鋁硅酸.....	77
27. 鋁硅酸的鹽类或鋁硅酸鹽.....	83
28. 二氧化硅与其他氧化物之絡合物.....	86
29. 粘土.....	87
第三章 物質的聚集状态	91
30. 物質的气体状态.....	91
31. 气体状态的基本方程式.....	94
32. 气体的运动論.....	98
33. 分压定律.....	100
34. 液体.....	104
35. 液体的表面張力.....	105
36. 測定表面張力的方法.....	107
37. 液体的粘度.....	112
38. 粘度測定法.....	114
39. 从液态轉变为气态.....	122
40. 物質的結晶状态.....	126
41. 晶体的構造.....	128
42. 結晶化学的基本定律.....	133
43. 同質異晶性与異質同晶性.....	137
44. 硅酸鹽的晶体構造.....	138
45. 物質的玻瑛状态.....	147
46. 玻瑛的構造.....	155
第四章 眞实溶液	159
47. 固体溶于液体的溶液.....	159
48. 气体在液体中的溶液.....	164
49. 液体在液体中的溶液.....	167
50. 溶液的滲透压.....	169
51. 溶液的蒸气压.....	172
第五章 电化学概要	178

52. 导电性	178
53. 电离学说	179
54. 电解	181
55. 熔融液的导电性	184
56. 比导电率与当量导电率	185
57. 电离过程	189
58. 离解度	191
59. 离子反应	194
60. 从离子的观点看酸和碱	195
61. 水解	198
62. 电动势	201
63. 标准电位	202
第六章 分散体系	206
64. 关于分散体系的一般概念	206
65. 胶体溶液	207
66. 制备憎液胶体体系的方法	208
67. 胶体溶液的纯净	212
68. 溶胶的性质	214
69. 金红玉	214
70. 丁达尔效应	217
71. 表面现象	218
72. 憎液溶胶的稳定性	225
73. 聚沉	228
74. 可逆和不可逆的胶体	231
75. 胶体的稳定	232
76. 亲液胶体	233
77. 凝胶	235
78. 胶凝物质的凝固和硬化过程	237
79. 粘土的胶体性质	239
80. 粗分散体系	243
第七章 化学变化	250

81. 化学反应速度.....	250
82. 化学反应的种类.....	251
83. 温度对于化学反应速度的影响.....	255
84. 压力对于化学反应速度的影响.....	256
85. 固体间的反应.....	256
86. 催化作用.....	258
87. 均匀(单相)系的平衡.....	260
88. 不均匀(多相)系的平衡.....	266
89. 相律.....	267
90. 双向与单向转变.....	274
91. 二元系.....	274
92. 三元系.....	286
第八章 热化学	297
93. 热容量.....	297
94. 热力学第一定律.....	299
95. 化学反应的热效应.....	302
96. 氧化物与硅酸盐的生成热.....	306
97. 溶解热.....	308
98. 熔化热与结晶热.....	309
参考书目	312
中俄名词对照表	314
中俄文人名对照表	317

結 論

“物理化学是一門在物理原理和实验的基础上来对复杂物体中通过化学处理所發生的变化的原因进行解释的科学”。

把“物理化学”做为一門独立科学所下的这个定义,是早在1752年就被这門科学的創始人,十八世紀卓越的俄罗斯学者M. B. 罗蒙諾索夫提出来了。这个定义就是在現代也还能完全表达了物理化学的内容和实质。

在科学知識的历史的發展过程当中,所有在化学領域中的新發現皆証实了:化学及物理現象之間存在着一定的关系,不可能把这些現象彼此孤立起来研究。这一点也是罗蒙諾索夫所首先指出的。他并且把这門新的科学称做“真实的物理化学”。

为了获得具有一定組成和性質的物質,就必須知道适合的化学过程的条件和支配它們的定律。

世界上“物理化学”教本的第一个作者,俄罗斯学者H. H. 柳巴文(1876年)曾这样陈述这門科学的任务:“物理化学尋找那些不由各別物質的元素作用所决定的化学現象的定律;它是研究过程,而不是研究参加到过程中的物質。”所以物理化学的任务在于概括并确立化学过程的物理規律。

在物理化学的建立及發展中,俄罗斯学者占有首要的地位。M. B. 罗蒙諾索夫首先在这个領域中进行了研究。他不盲目崇拜陈旧的科学理論,尖銳地批評了他那时代的科学,而把它从中世紀的渣滓中解放出来。罗蒙諾索夫首先确立了物理化学的基本定律:他研究出了物質的原子-分子構造的理論,物質的动力学理論,热能轉变为机械能的理論,用数学論証了理想气体定律,創立了溶

液理論并表述了物質及能量不灭定律。

这些物理及化学基本定律的發現表明,这位偉大的俄罗斯学者早在十八世紀中叶就已明确地認識到:脱离物質的运动(它的变化)来研究物質是不可能的。

在1749年,罗蒙諾索夫拟定了世界上物理化学課程的第一个教学大綱,并在1752年开始亲自講授这門課程。

T. Г. 罗維茨首先發現吸附現象和炭的吸附性質,他还研究了液体的过飽合及过冷的过程。电解質离解成为离子是Ф. И. 格罗特古斯(1804年)發現的,而热化学基本定律的發現則属于Г. И. 盖斯(1840年)。

在1864年,哈尔科夫大学的教授H. H. 別凱托夫在大学里創立了世界上头一个物理化学学科及其實驗室。他發現了質量作用定律的一般形式,并給鋁热法的發展創造了条件。

最后,偉大的俄罗斯学者——化学家Д. И. 門捷列夫發現了元素的周期率(1869年),他也对液体沸騰的临界温度下了精確的定义。B. Ф. 阿列克謝夫(1879—1885年)確立了关于液体在溶解时的行为的基本規律,Д. П. 康諾瓦諾夫(1884年)則確立了溶液在沸騰領域內的規律。

在發展膠体化学方面,很明显地,俄罗斯学者也起了主要的作用。在俄罗斯,首先对膠体溶液进行研究工作的是И. И. 波尔肖夫(1869年),他指出了膠体顆粒的結晶構造。然后,А. 沙巴聶夫在膠体的冰点降低法領域中进行了研究工作(1889年)。此外,А. В. 杜曼斯基和H. П. 別斯科夫在膠体化学領域中也做了重要的研究工作。

在本世紀,俄国和苏联的学者在物理化学科学上也做了很大的貢獻。H. С. 庫尔納科夫在他的很多优秀著作当中給出了各种物系状态圖的一般理論及数学推导(1900—1940年),这些物系状

态圖在进行冶金及硅酸鹽工業生產過程中具有頭等的意義。在電離領域內，一系列重要的研究工作屬於И. А. 卡布路科夫，Л. В. 比沙爾耶夫斯基，В. А. 啓斯卡柯夫斯基和其他出色的蘇聯學者。Н. Д. 澤林斯基(1916年)曾詳細地研究了氣體被炭吸附的現象。親液溶膠穩定性的理論是Б. В. 捷爾雅金和郎大沃所創立的。沙巴寧及Н. А. 費古羅夫斯基的沉降分析法是大家公認的方法。

物理化學的一個專門分支——硅酸鹽物理化學的發展，使我們能夠對特种玻璃、快速凝固和快速硬化的水泥、以及各式各樣最新的工業陶瓷制品、耐火材料、耐酸陶瓷、絕緣瓷和熔化的岩石等等進行生產。

硅酸鹽物理化學，和所有各門科學一樣，除了一般的規律性外，還具有某些專門性的特點。硅化學及硅酸鹽物理化學的目的是研究硅化合物的化學性質，與揭示它們在化學變化中的一般規律。

硅與其他元素所組成的化合物是硅酸鹽工業的基礎。我們已經知道的硅化合物主要是來自礦物。它們以花崗石、石英岩、長石、粘土、高嶺土、泥炭岩及類似化合物的形態廣泛分布于自然界中。這些礦產經過相應的加工，可以得到膠凝物質（波特蘭水泥、羅馬水泥及混合水泥等），並由此得到建築材料產品（磚、瓦、裝飾用瓦等）、耐火材料、耐酸材料、絕緣材料、生活用品、藝術用品，以及各式各樣的玻璃——建築用、光學用、工業用、包裝用及藝術用玻璃等等。

在製造這些產品時，天然的硅酸鹽發生了一切可能的化學變化，結果使所得產品獲得了新的性質。

在硅酸鹽制品的生產中，化學過程是主要的和起着決定性作用的。

在硅化學和硅酸鹽物理化學的發展中，祖國的學者居于顯著

的地位。远在 1804 年,俄罗斯学者 Ф.Ф. 列斯就已经确定了粘土的质点具有负电荷。

M. B. 罗蒙诺索夫在十八世纪中叶研究出了制造有色玻璃的理论与实际操作,并且他首先给出了陶瓷物质烧结过程的定义。费尔斯曼院士在研究伟晶花岗岩和长石方面供献了经典的著作。别良金院士创立了在制造硅酸盐产品生产过程中所得到的、具有复杂组成的许多人造硅酸盐的形成理论;并且确定了它们的结构。魏尔纳德斯基院士阐明了铝硅酸盐形成的地质化学过程,论证了它们的化学结构,说明了长石转化为高岭土的过程等等。目前公认的粘土物质的分类和它们的性质是捷米亚琴斯基研究出的。格雷本西科夫院士发展了玻璃构造的理论和玻璃水解作用的理论,这对玻璃的磨制和抛光有重大的意义。苏联学者列别捷夫、包德温金和格雷本西科夫研究了说明物质的玻璃状态的理论。雷宾捷耳院士研究出了结晶岩石钻孔用的活化剂作用的理论。П. П. 布德尼科夫确定了粘土的脱水是按照单分子反应的方式进行的。

包德温金、奥哈琴、伏拉罗维奇研究了硅酸盐熔融物的粘度,以及它与组成及温度的关系。他们的工作对于硅酸盐工业有很大的意义。

巧尔诺巴耶夫测定了硅酸盐的生成热。巴依科夫院士阐明了凝胶物质在凝固及硬化时的化学及胶体化学过程的本质。

苏维埃学者永格、金德、奥柯罗科夫等在研究凝胶物质及建筑用灰浆方面做了宝贵的工作。加尔金、拉宾诺维奇及巴巴耶夫的贡献是在硅酸溶胶结构理论方面的工作。

俄罗斯及苏联学者在硅酸盐物理化学领域内的光辉工作,使我们能够在理论上说明硅酸盐工业的生产过程,因而使我们能够更有意識地控制这些过程,而获得质量合乎要求的产品。

第一章 物質構造的一般概念

1. 原子和它的構造

直到十九世紀末，人們尚認為物質的最小質點為原子，而原子不能割裂為更小的部分。在化學變化中，不同元素的原子相互化合或彼此替代，而形成了新的物質。這一個現代人所共知的事實，還在十八世紀六十年代就已經被 M. B. 羅蒙諾索夫提出來了。

在十九世紀末與二十世紀初，原子物理領域中的最新發現從根本上改變了關於原子是物質的最小的、不可分割的、最簡單的質點的觀念。陰極綫、樂琴綫與放射現象的發現，帶來了關於原子構造的新的觀念。

在上世紀末發現了陰極綫。它是由於在高度真空管內放電而產生的。

假如在玻璃管中焊入兩個白金電極，將管中空氣抽空，並將高壓電流通過抽空的空隙，則管中對着陰極的部分就開始放射淡綠色的光綫。這個放射是由一種看不見的、從陰極通向陽極的輻射綫引起的。這個輻射綫打到陽極附近的玻璃上，就在它上面引起淡綠色的光綫。

研究了陰極綫的性質後證明，它的方向在電場和磁場中能被偏折。

在電場中陰極綫折向載有正電荷的電極。這使我們有根據來設想，陰極綫是帶有負電荷的質點。

再繼續研究陰極綫就發現了這些帶負電荷的質點是有重量

的，等于氢原子重量的 $\frac{1}{1840}$ ，它的电荷等于 1.6×10^{-19} 庫倫或 4.8×10^{-10} 絕對靜電單位^①，而且这些質点是以異常迅速的速度运动着的。也証明了，陰極綫質点的質量与構成陰極的物質無關，而在所有情况下皆是一个常数。質点的电荷也是常数。这使人相信，陰極綫是电的基本質点的流动，这种基本質点称为电子。

在上述放射管的陰極上开一些洞，如圖 1 所示，就可發現，在管中与陰極綫同时还产生一种所謂陽極綫的流动，它与陰極綫运动的方向相反。

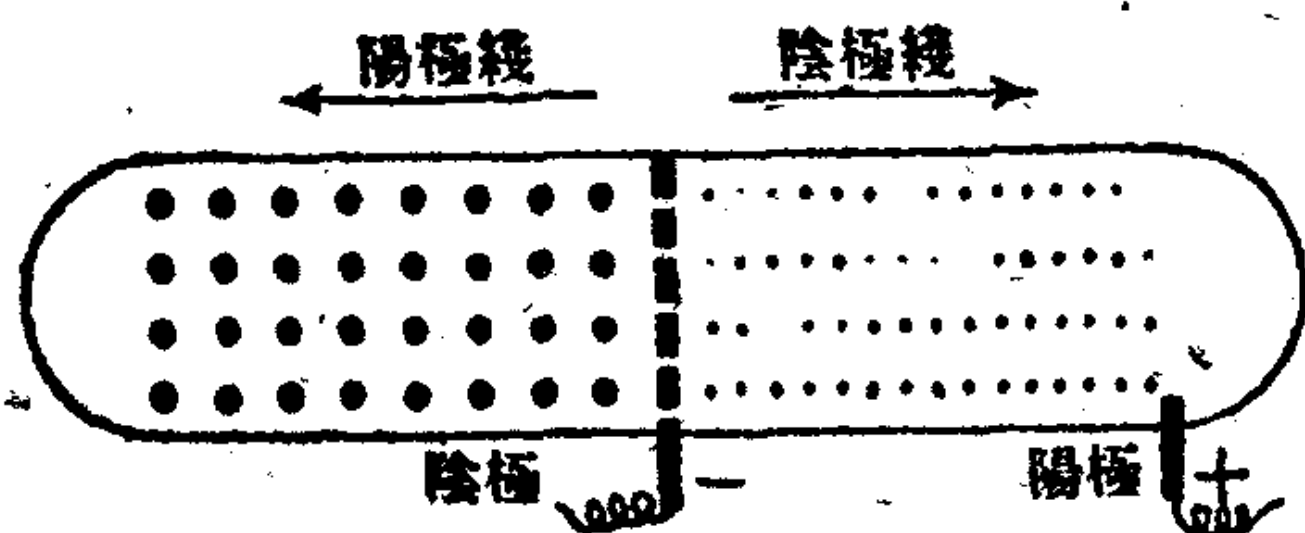


圖 1 陰極綫管。

这种陽極綫的流动在電場中折向載有負电荷的電極。由此可見，这种放射綫質点本身是帶正电的。測量陽極綫質点的結果得知，它們的質量不是一个常数，而是与預先充滿管中的气体的种类有关。

陰極綫(其質点的質量与电荷皆是常数)和陽極綫(其質点具有可变的質量)的發現，使我們有根据来假設，电子存在于各种不同元素的原子中，而且可以从它們当中分离出来。原子去掉一个或数个电子之后，就变成一个帶有正电荷的質点。这些發現，粉碎了直到那时还是牢不可破的关于原子不可分割的見解。

后来，大約在發現陰極綫和确定了它的性質的卅年以后，居里

^① 原書为 1.6×10^{-19} 絕對靜電單位恐系排印錯誤，茲改正如上——譯者注。

夫妇發現鈾鹽与氧化釷具有放射一种光綫的能力，这种光綫为肉眼所不能見，但能使照相底片感光。

这种現象称做放射性。

对于鈾与釷的各种不同化合物的放射性的广泛研究，發現了一种新元素——鐳 Ra。它的原子量为 226，原子序数为 88，具有远大于鈾与釷的放射性。

鐳是分布比較少的一种元素。在最富的矿中，鐳的含量也不过只达每吨 0.2 克。鐳的化合物能引起許多物質——包括生物在內的一系列的變化。

鐳射綫能破坏生物器官的細胞，能杀灭細菌，并具有强大的穿透能力，与鐳射綫相似。

为了研究鐳綫的性質，曾將鐳的制品放置在不透光的、上端开孔的鉛匣里面。鐳綫以一束狹窄的射綫形态自小孔放出（見圖 2）。

在電場当中鐳綫分离为三个光束。有一个折向帶正电的薄片，这是 β -綫；第二个折向帶負电的薄片，这是 α -綫；第三个在電場中不發生偏折，称做 γ -綫。 β -綫是一羣电子的流动； α -綫是一羣帶有正电荷的質子——氮的原子； γ -綫本身的性質与鐳射綫相同，但具有較大的穿透能力。鐳的放射了 α -綫（帶正电荷的氮原子）之后就变为另外一个放射性元素——惰性气体氦。

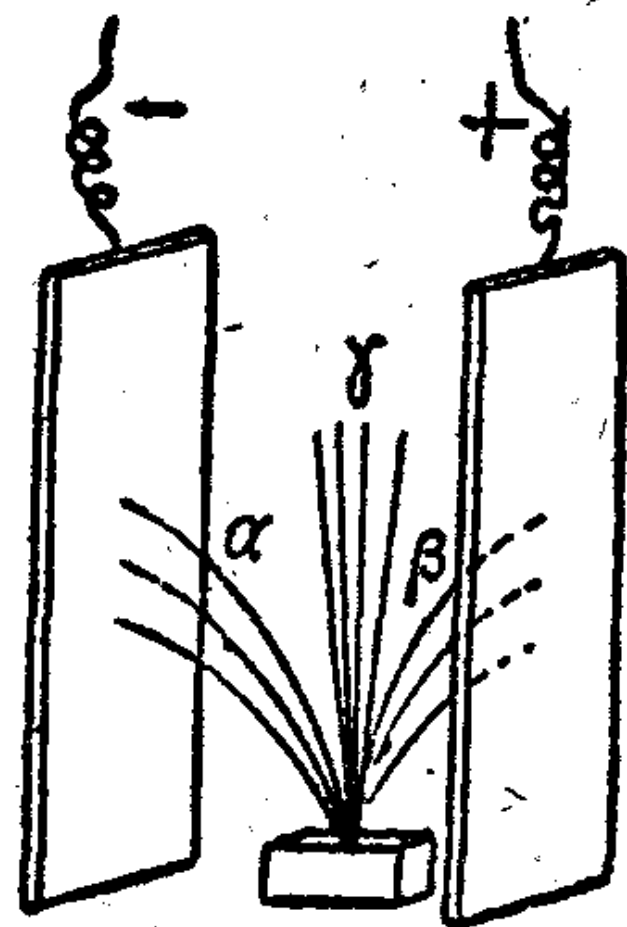
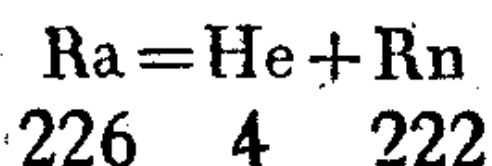


圖 2 鐳的放射綫

鐳原子分解为氮与氦。这个过程可以表示如下①：

① 鐳在分解时仅放出 α -和 γ -綫。 β 綫是由于鐳分解后的产品（永远和鐳在一起存在）的分裂而放射出的。



氡自己又繼續分裂為一系列的放射性元素。這一系列分解的最後產品為鉛 Pb。

在這些發現之後，就明顯可以看出，元素是一個由帶正電的質點與電子的結合所組成的複雜的體系。這就給更深入地研究原子的構造打下一個基礎。

原子構造 原子是那樣的一個體系，在它的中心具有一個帶正電的原子核。原子的質量主要集中於原子核。電子以一定的距離居于原子核的周圍。電子的數目，與原子核所帶正電荷的數目相等。各個不同的元素，其原子的區別在於其原子核的電荷與質量不同，及其周圍的電子的數目不同。電子在原子核的周圍依一定的軌道而旋轉，這些軌道名為電子軌道。

各個給定軌道上的電子數目與軌道的數目，可以從元素在門捷列夫的原子周期表中的地位來決定。

做為舉例，讓我們來研究某些元素的原子構造。

氫原子的構造是最簡單的。在氫原子的中心有一個帶正電荷的核，是具有原子量為 1 的質點，它有一個正電荷，相當於一個電子的電荷。在核周圍某一距離處有一個電子在旋轉着。氫的原子核叫做質子，是最基本的帶正電的質點。

隨後，按原子量增加的順序，就是氦原子。氦原子的核有兩個正電荷。在原子核的周圍在一定的軌道上旋轉着兩個電子。這兩個電子在原子核外面組成第一個電子層，叫做 K 層。氦原子核的質量為 4。

在氦原子之後就是鋰原子。鋰的原子核帶有三個正電荷。在這個原子核的周圍有三個電子。其中，兩個組成第一層，與氦元素的相同。第三個電子位於外面一層，它距離原子核較第一層的兩

个电子为远。

铍元素是由帶四个正电荷的原子核与四个电子組成的。头两个电子占 K 層, 后二个占外面一層, 即 L 層。

由上述可知, 原子核中正电荷的数目, 就相当于組成該原子的电子的数目。

碳原子有六个电子。两个在 K 層, 其余四个在外層。在外面一層, 氮原子有五个电子, 氧原子有六个, 氟原子有七个, 而惰性气体氖(Ne)原子有八个。

由八个电子所組成的外壳是最稳定的, 它是除了氦以外所有惰性气体的特征(圖 3)。

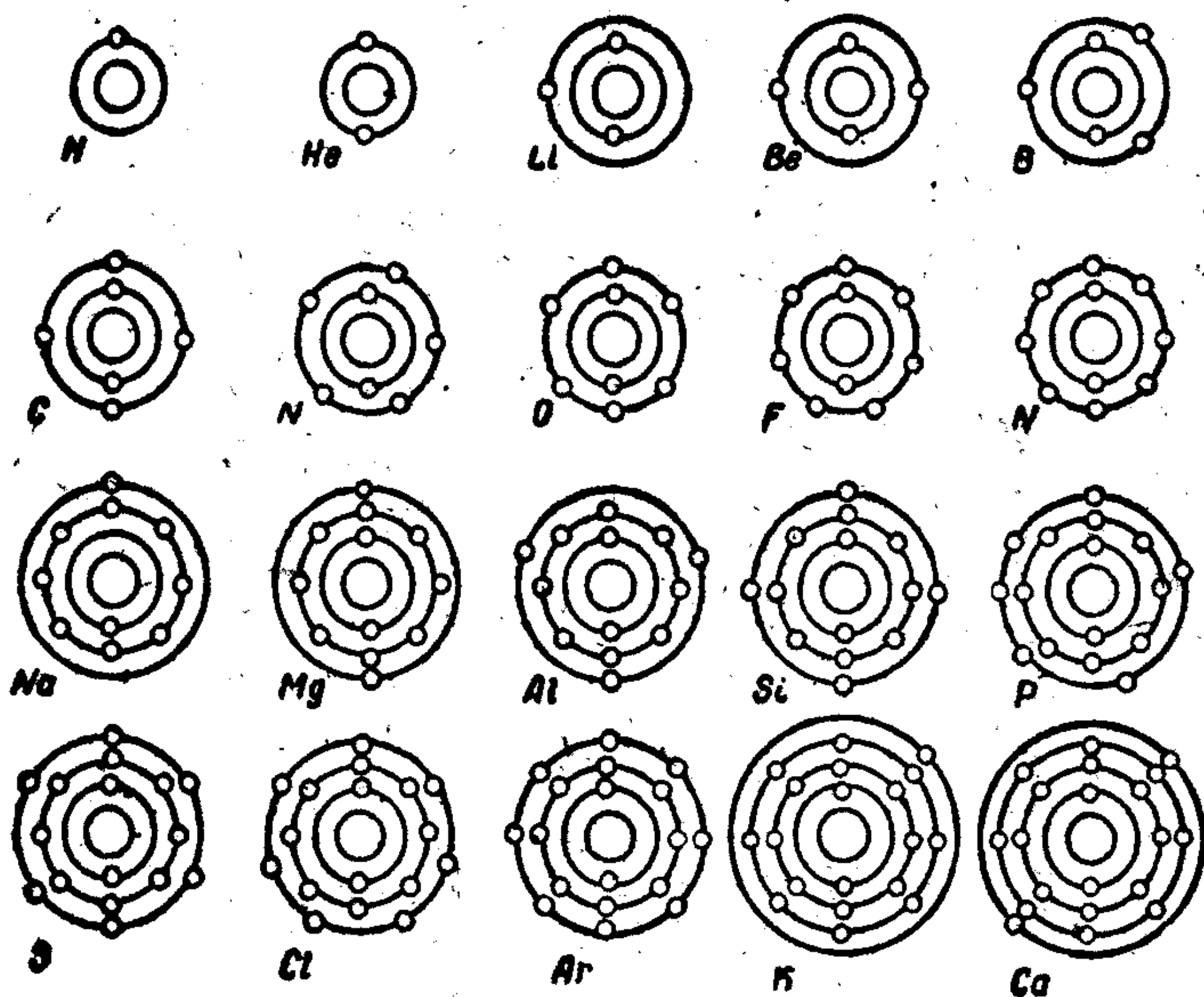


圖 3 各种元素的原子構造。

鈉原子的电子在原子核周圍排列有三層。在第一層 K 有兩個电子, 在第二層 L 有八个电子, 在距核最远的第三層有一个电子, 共 11 个。后面元素的原子, 按照門捷列夫周期表排列的次序, 在

外面一層即第三層上电子的数目依次为两个、三个、四个等等。氩原子的外層即第三層則含有八个电子，这八个电子就把第三个电子層給飽和了。

氫、鋰、鈉、鉀等元素位于門捷列夫周期表的第一类。它們皆有相似的化学性質，具有一价，同时它們的原子在外層中含有一个电子。

外層的电子决定原子的价，称为价电子。

原子構造的学說又一次証明了俄罗斯天才学者門捷列夫發現的正确性，即元素的周期律与周期表的正确性。

元素的原子構造是完全依照它們在門捷列夫周期表中的排列而变化的。不过，有些元素不是按着原子量的順序排列（例如，Te的原子量为 127.61 排在 I，其原子量为 126.92 的前面），而是按着化学性質的变化順序而排列。

因此，元素的化学性質，不是决定于原子量，而是决定于它在周期表中的原子序数。

在廿世紀初就已确定，任何元素的原子核所帶的正电荷，与該元素的原子序数（即該元素在門捷列夫表中的序数）在数量上是相等的。正由于此才决定了元素性質与原子序数之間的一定关系，也就是元素性質与原子核中的正电荷的数目之間以及与該核所持有的电子的数目之間的关系。

在第一周期中的元素，其外層电子的数目由氫的一个增至氦的两个。在第二周期中出現了新的外層电子壳，在这層壳中各元素电子的数目連續地从一个增加至八个。在第三周期里面出現了第三層电子壳，其中各元素的电子数目同样地由鈉的一个遞增至氩的八个。

在第四周期中各元素的第四个电子層里，电子就按另外一种次序增加了。在这一層里面，鉀有一个电子，鈣有两个电子。但是