

硅酸盐热力学

В.И.巴 布 什 金 编著
[苏] Г.М.马特维耶夫
О.П.М.别特罗骥 主编
蒲 心 诚 曹 建 华 译

中国建筑工程出版社

硅酸盐热力学

В.И.巴布什金 编著
[苏] Г.М.马特维耶夫
О.П.М.别特罗骥 主编

蒲心诚 译
曹建华

中国建筑工业出版社

本书论述了化学热力学的基本概念和基本规律,指出了化学热力学用于硅酸盐系统的特点和界限,列举了取得热常数的试验方法和近似方法。书中以具体实例探讨了焦硅酸盐系统和含水硅酸盐系统中大量反应的热力学问题,这对于硅酸盐工艺和地球化学来说都具有重大的理论意义和实践意义。

本书适用于从事物理化学、硅酸盐工艺及其相邻科技领域的科学工作者、工程师以及大专院校有关专业的教师、研究生和大学生阅读。

В.И.Бабушкин Г.М.Матвеев

О.П.Мчедлов-Петросян

Термодинамика Силикатов

Издание Третье

Издательство Литературы по строительству

Москва—1972

* * *

硅 酸 盐 热 力 学

蒲 心 诚 译

曹 建 华

*

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(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 12³/₈。字数: 331千字

1983年4月第一版 1983年4月第一次印刷

印数: 1— 5,600册 定价: 2.00元

统一书号: 15040·4392

译者序

硅酸盐材料是现代三大主要人造材料之一（另外两类是金属材料和高分子材料）。硅酸盐工业是国民经济中重要的工业部门，这一工业部门包括了陶瓷、搪瓷、耐火材料、玻璃、水泥和混凝土以及水热合成硅酸盐建筑材料等一系列极为广泛的生产领域。在人民的日常生活中、在基本建设工程中、在各种工业生产中、在现代国防和现代科学技术中，硅酸盐材料都有着各式各样的用途，其用量之大是所有人造材料之冠。因此，在硅酸盐材料生产过程中，合理的使用原材料、提高产品质量、缩短生产周期、减少能源消耗、降低产品成本对促进国民经济发展和逐步提高人民生活水平都有着重大的意义。

不言而喻，要解决上述问题，深入研究各种硅酸盐材料生产过程中的内在化学规律，用现代科学理论来指导生产活动是十分重要的事。化学热力学即是这样的基础科学之一。应用化学热力学方法来研讨硅酸盐材料生产和使用过程中的热力学问题即是硅酸盐热力学。与化学热力学其他领域相比较，硅酸盐热力学是化学热力学中发展得较晚和较慢的一个分支。

本书作者们是国际上有名望的硅酸盐热力学专家（第六届国际水泥化学会议《水泥化学热力学和热化学》专题的主要报告人）。从五十年代起，他们就致力于硅酸盐热力学方面的研究工作，发表过不少论著，特别是在水泥熟料的烧成反应、水泥熟料矿物的水化反应、各种含水矿物的水热合成反应、水泥石和混凝土以及其他建筑材料的腐蚀反应等方面的热力学问题的研究工作上，成就较为显著。作者们在自己大量研究成果的基础上，同时广泛综合他人的研究资料，写成了这本专著，推进了硅酸盐热力学这一学科的发展。

本书讲述了化学热力学的基本理论，论述了化学热力学方法应用于硅酸盐系统的特点，在此基础上，阐述了各种硅酸盐材料——陶瓷、搪瓷、玻璃、耐火材料、水泥和混凝土以及其他建筑材料的生产和使用过程中大量反应的热力学问题，特别是对水泥和混凝土以及水热合成硅酸盐建筑材料的生产和使用过程中的热力学问题，论述尤为详尽。此外，作者还概述了地球化学过程中的热力学问题。在本书中，作者运用 Δz 值来比较同一系统中各种反应进行的优先性以及各种生成物的热力学稳定性顺序向读者展示了在不同条件下各种产物生成的可能性、优先性以及它们的稳定性和转化顺序的清晰轮廓，这对工艺师选择合理的工艺参数以强化所希望的反应和抑制不希望的反应提供了热力学上的理论根据。因此，本书不但有较高的理论价值，而且有颇大的实用价值，值得硅酸盐工业各部门的科技工作者，特别是建筑材料科技工作者研读。

对原书的刊误和笔误译者已予更正，重要的错误则用译注的方式注明，以备读者查证。原书所用名词不尽统一，例如，对于状态函数 z （吉布斯自由能或吉布斯函数），等温等压势、自由能、自由焓等名词均用过（我国目前多用自由焓）。为了保持原书的风格，译者未作统一。

本书第一、二、三、四章由曹建华翻译，第五、六、七、八章以及前言、绪论、附录为蒲心诚翻译，全书由蒲心诚审校。由于译者水平所限，缺点错误必然不少，衷心希望读者批评指正。

译者

一九八〇年八月于重庆建筑工程学院

前 言

在苏联，由于建筑工程的巨大规模以及硅酸盐材料与制品生产的急剧增加，因而对这些材料和制品的生产与使用的过程进行详细的理论研究，已成为越来越现实的问题。

热力学研究方法，对于研究硅酸盐工艺的化学反应，有着重大的意义。结合传质速度和传质机理的研究，用热力学研究方法可在合理的工艺控制方面取得必要的资料。

近年来的科学成就使得在硅酸盐物理化学领域内能解决许许多多的问题。必须指出，在阐明硅酸盐的结构、拟定矿物的合成方法以及制定研究它们性能的方法等问题上都已有了巨大的进展。

出现了测定热常数的新方法。将来，这些方法必将更广泛地用来测定尚不知晓的硅酸盐生成热。这一点，对于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统的化合物更为重要，因为这一系统的化合物对于水泥和混凝土工艺、陶瓷工艺、耐火材料工艺以及玻璃工艺都有着很大的意义。

在本书作者首次出版的专著中（1962年），曾搜集和综合了当时苏联文献和世界文献中关于硅酸盐系统反应热力学研究方面的已有的资料^①。在本书修订后的第二版中（1965年），所研讨系统的范围已大大扩大。在德意志民主共和国建筑工程出版社出版的本书的两次翻译版本中（1965~1966年），以及在苏联和外国文献的意见和评论中，都表现出了本书在国外所引起的兴趣，这些意见和评论指出了这本著作的价值。在目前本书的第三版中，根据期刊文献中新的资料，已使某些系统的反应计算更加确

① 必须指出，近年来出现了一系列反映热力学用于工艺问题，特别是用于地质问题方面的著作。

切。同时，考虑到书刊评论中的意见和希望，对个别章节的内容重新作了修改。

焦硅酸盐反应方面的材料，主要是由技术科学副博士 Г.М. Матвеев 准备的。水化反应和腐蚀反应方面的材料主要是由技术科学副博士 В.И. Бабушкин 准备的。

原 序

以矿物和岩石形态出现的硅酸盐，在地壳的组成中占有一定的地位，而硅酸盐工艺产品——水泥、陶瓷、耐火材料和玻璃——则在建筑工程、黑色冶金及有色冶金、科学技术以及日常生活中有着各式各样的用途。

在理论和工程课目中，硅酸盐化学是占有重要地位的课目之一。硅酸盐化学是无机化学和物理化学中最复杂的一个分支。在各种现代化的研究方法（其中包括最完善的方法之一的热力学方法）的基础上，硅酸盐化学为自己奠定了理论基础。

热力学是研究热量及其他能量相互转化规律的数学性科学。将热力学方法用来研究化学过程就是化学热力学。

结合动力学方法，热力学研究方法可以研究化学作用和相转化中所发生的一切复杂现象。但是，与研讨化学反应进行速度（即物质质量在时间上的传输）的动力学不同，热力学只从事平衡的研究，而将以下这样一些问题，诸如平衡经什么途径达到、速度多大、过程的机理怎样等等，留给动力学去解决。

热力学方法是一种统计方法，我们只能用它去研究具有大质量的宏观体系。它可以确定：

- 1) 反应在能量上的可能性和进行的方向；
- 2) 伴随反应的热量变化，从而可以计算过程的热平衡；
- 3) 反应的优先性^①和生成化合物的稳定性；
- 4) 反应产物的最高平衡浓度和反应产物的极限产量；
- 5) 抑制不希望的反应和消除附属产物的途径；

① 本书作者们的研究工作表明，按 Δz° 值来比较各种反应进行的几率在原则上是可行的（在同一系统中原始结构和动力学因素相同时）。因此，本书采用“优先性”这个词。

6) 选择反应进行的最佳制度(温度、压力、反应物的浓度)。

必须指出,热力学研究方法有这样一个重要特点,即它可以用化合物反应中数量比较不多的热常数以及不复杂的数学工具从理论上去解决上述问题中的大多数,而不必采取费事的,有时在技术上是不能实现的平衡研究方面的试验。

对于反应的热力学分析,只需要知道系统的初始状态和系统所处的条件即可。这样就使热力学概念的应用容易得多。但与此同时,由于未能考虑到时间因素,使热力学方法的能力受到限制。

大多数的自然现象只有在初步近似的条件下,才可以看作是平衡的。而实际上,它们都与非平衡状态和不可逆变化相联系。然而,经典热力学主要是针对平衡可逆过程而建立的,故近期来又增添了不可逆过程热力学。因此,我们有必要(那怕是最一般的)阐述一下不可逆过程热力学的本质,并指出在我们感到兴趣的那些现象上的应用。

作为热力学计算的原始资料应用的有生成热、热容、熵以及平衡特征方面的某些资料。

除了研究平衡以外,化学热力学也可以从相律的观点来分析我们感兴趣的硅酸盐系统。相律能给出平衡的定性特征指标,在一定情况下,也能给出平衡的定量特征指标[52, 179]。

相应于材料和制品的制造与使用的化学过程,硅酸盐系统中的所有反应基本上可以分为两类:即焦硅酸盐反应以及水化反应与腐蚀反应。

第一类反应包括了大量的脱水反应和多晶转化反应、固相反应以及熔体反应。第二类反应包括了所有在常温 and 高温高压下硅酸盐与水的各种反应以及硅酸盐与侵蚀性介质的各种反应。如果不算已经研究得相当深入的矿渣熔体领域,运用热力学方法来研究硅酸盐还是远远不够的。特别是对于硅酸盐化合物的固相反应,热力学方法运用得更是不够。作者之一在这方面的系统研究

工作是这一领域内的首批研究工作。

在正常条件和水热条件下硅酸盐的水化反应与腐蚀反应有着很大的实际意义。到目前为止，这些反应还很少从热力学方面去进行研究。

本书由理论部分和应用部分组成。在理论部分中，阐明了热力学的一般概念，叙述了取得必要的热力学原始数据的试验方法和近似方法，并叙述了应用热力学方法来研究硅酸盐的适宜性与应用界限的论证根据。在应用部分中，按照今天可能拥有的原始资料对硅酸盐系统中在理论上和实践上都很重要的各种反应进行了热力学计算，并对这些计算给予了理论上的解释。

符 号

A ——功

A_K ——活化系数

$a^{\pm}$ ——活度、共价键数

a 、 b 、 c ——热容与温度关系方程中的系数

C ——真热容

$\bar{C}$ ——平均热容

C_p ——等压热容

C_v ——等容热容

C_k ——浓度

D ——扩散系数、化合物中共价键量值、介电穿透度

E ——电势、电动势、氧化—还原势

E_a ——键能、活化屏障

e ——电荷、电子电荷

F ——等容—等温势、法拉弟数

f ——自由度

g ——重力加速度

H ——热焓、焓（热含量）

h ——高度

I ——热功当量、通量速度、通量密度、溶液离子力

K ——平衡常数

k ——组分数

L ——盐溶解热、动力学比例系数

l ——等温膨胀潜热

M ——1克分子质量

m ——质量、水在结晶水化物中的克分子数、重量克分子浓度

N ——克分子分数、亚佛加德罗常数 (6.024×10^{23})

n ——相数、克分子数

p ——压力
 Q ——过程的热效应、混合热
 q ——热流、聚合热
 R ——通用气体常数 (1.98719卡/度)
 r ——热化学半径、外变量数
 S ——熵
 S_p ——屏蔽系数
 T ——绝对温度 $^{\circ}\text{K}$ ($0^{\circ}\text{C}=273.16^{\circ}\text{K}$)
 t ——温度 ($^{\circ}\text{C}$)
 U ——内能、质含量
 U_{kp} ——晶格能
 V ——容积、体积
 W ——电量、由库伦力引起的离子生成能
 w ——热力学几率
 X ——力
 x ——坐标
 y ——积分常数
 Z ——等压—等温势
 z ——离子电荷
 α ——导温系数
 γ ——活度系数
 δ ——导电系数、电流
 Δ ——性质的有限变化
 ε ——相平衡准数、键能
 θ ——特征温度 (K°)
 λ ——相转化热、导热系数
 μ ——化学势
 ν ——熵准数
 ρ ——斥力项、密度
 τ ——时间
 Φ ——力学势、对比热力学势
 Π_p ——溶解度积

目 录

译者序

前 言

原 序

符 号

第一章	热力学的基本概念和规律	1
§ 1	热力学的基本概念	1
§ 2	热力学第一定律、热化学	7
§ 3	热力学第二定律	13
§ 4	热力学方法	16
§ 5	热力学第三定律	20
§ 6	化学平衡及其计算原则	23
§ 7	相平衡	26
§ 8	相图	29
§ 9	获得热力学原始数据的方法	31
§ 10	根据简单热力学数据, 计算硅酸盐系统反应的 $\Delta Z = f(T)$ 的方法	34
第二章	关于不可逆过程热力学	46
第三章	化学热力学方法应用于硅酸盐系统的特点	52
§ 1	固相反应	53
§ 2	硅酸盐熔体	56
§ 3	水化反应	57
§ 4	综合反应	58
§ 5	经典热力学结论在硅酸盐系统研究中的适用范围和原 始数据的准确性问题	58
§ 6	某些固相反应的热力学和动力学之间的相互关系	63
第四章	焦硅酸盐反应热力学	69
§ 1	焦硅酸盐反应的种类	69

§ 2	硅酸盐和氧化物的多晶转化	70
§ 3	固相中的化学作用	75
§ 4	有气态物质参与的反应	100
§ 5	有熔融态物质参与的反应及综合反应	133
§ 6	反玻璃化反应	162
第五章	硅酸盐熔体	166
§ 1	硅酸盐熔体的本质	166
§ 2	熔体热力学	169
§ 3	二元系统	184
§ 4	三元系统	192
第六章	水化反应	195
§ 1	用于研究水化反应的主要热力学关系式	197
§ 2	CaO-SiO ₂ -H ₂ O系统中反应的热化学、热力学和 化学亲合势	199
§ 3	CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O系统的反应热力学	252
§ 4	CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O系统的反应热力学	262
§ 5	CaO-Al ₂ O ₃ -CaCO ₃ -H ₂ O系统的反应热力学	273
§ 6	MgO-SiO ₂ -H ₂ O系统的反应热力学	276
§ 7	Na ₂ SiF ₆ -H ₂ O系统的反应热力学计算	278
§ 8	水泥水化过程能量学	279
第七章	腐蚀反应	299
§ 1	混凝土组成部分的腐蚀反应	299
§ 2	混凝土组成部分和酸性气体互相作用的反应	300
§ 3	水泥石和混凝土组成部分和氢离子相互作用的反应	310
第八章	地球化学过程的热力学	320
参考文献		325
附录		344
附录参考文献		378

第一章 热力学的基本概念和规律[●]

§1 热力学的基本概念

为了更严格地阐述热力学方法的基本原理，有必要对热力学中最主要的概念、术语和量给以定义。

为了对一个过程进行热力学分析，通常只是假想地从许多被研究的物质中，取出其中的某一组物质或某一个物质，甚至单个物质的某些部分（它们的相互作用是应予研究的）作为研究的对象。人们正是对这些称为系统的对象作详细地研究。没有纳入系统的物质称为环境。对这些物质研究的深度将根据分析这些物质与所研究系统的相互作用对于我们具有怎样的重要性而定。

系统可能是单相的，也可能是多相的，如果是多相则在性质不同的各部分之间，存在界面。此外，如果单相系统在各点都具有同一组成和性质，它们就是均匀系统。多相系统则不少于二个相。由此可见，所谓相，就是系统中具有同一化学性质和热力学性质的各均匀部分的总和，同时与其他相为界面所分隔。相可能分成单独的部分，但这绝不使系统中相的数目增加。例如，在二水石膏饱和水溶液中，无论在容器底部有多少数量的石膏晶体和在溶液上空有多少蒸汽，始终都只存在着一个结晶相，一个液相和一个汽相。

能独立于系统之外而存在的粒子称为组成成分。例如，20°C 的 CaSO_4 水溶液，就可能存在以下各种粒子：水、石膏、硬石膏、水化离子—— Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 OH^- ，而组成成分则只有三种：水、硬石膏和石膏，因为离子不能脱离该系统而单独存

① 对化学热力学更深入的研究应参考专门的著作[5, 41, 42, 50, 51, 52, 67, 83, 87, 92, 103, 115, 210, 238, 334, 377, 417, 425]。

在。

系统独立的组成成分称为组分。组分数相应于足以形成平衡系统全部相的组成成分数减去将任一相中各物质的浓度联系起来的反应方程数。

系统与环境的相互作用可以由物质交换和能量交换表现出来（敞开系统）。研究理想状态的系统有时是极为有益的。所谓理想状态的系统就是它与环境的相互作用最小并且容积不变。在这种条件下，我们研究的就是孤立系统。在孤立系统中，尽管发生各种过程和化学转化，但能量不变。系统的能量变化只是在下述条件下才能观察到：如果系统的隔离状态被破坏并有可能与环境产生强烈的相互作用。如果系统未完全隔离而有可能改变其容积并与环境有能量交换，则该系统称为封闭系统（以别于孤立系统）。表征系统所有物理性质和化学性质的量，诸如温度、压力、容积、内能、熵、浓度等等，统称为系统的热力学状态参数。

为了对系统的状态变化，进行热力学分析，必须知道其热力学参数的变化。状态参数的数目只取决于系统自由度的数目^①。其中一个参数的变化将导致整个系统状态的改变，从而在该系统中引起热力学过程。

系统从初始状态开始，经过一系列转变，最终又回到初始状态的过程，称为循环过程或循环。

使系统能回到初始状态而在环境和系统本身都没有任何变化的过程，称为可逆过程。

如果由于过程进行的结果（正向或逆向），在系统或环境中留下了某种变化，则该过程是不可逆过程。

值得注意的是，自然界所有的实际过程都是不可逆过程。这些过程所引起的变化将随作用于系统的力之间的有限差异而发

① 能随意改变而又不破坏相平衡的状态参数的数目称为系统的自由度或变度。每个系统的自由度决定于该系统的参数数目与把这些参数联系起来的方程数数目的差值。

展，同时伴随着不可避免的损耗。

应用可逆过程的概念和其他极限观念（孤立系统、理想溶液等）是非常重要的，因为这将使我们能在易于分析的最简化的理想状态下对过程进行研究。并且能在允许的实验误差范围内，将所得结果成功地应用于实际过程。

关于平衡状态的概念，也就是这样一种理想化了的概念之一。平衡状态的特征在于：只要系统中不产生自发过程，系统的状态就不随时间而改变。

化学平衡是一种动态平衡，因为在平衡的瞬间，正向和逆向反应的速度相等。

考虑到外界条件的改变将影响系统的平衡状态，并可能使之破坏，因此研究时就必须选择这样一种系统，在这一系统中所有外来的作用都减至最低限度，也就是说将该系统隔离。

下述的热力学过程称为平衡过程：在这种过程中，系统经历的是一系列连续的平衡状态。平衡过程的特征是：它的双向性，没有任何损耗，作用于系统的力之间差值无限小，系统与环境的温度相等，系统状态的任何有限改变过程都是无限的长。

进行得无限缓慢的过程，一般称为似静止过程。

在化学过程中，通常可逆与平衡是相通的，也就是说任何平衡过程永远是可逆过程。

与平衡过程不同，系统中产生有限改变的过程称为不平衡过程。不平衡过程是单向过程。在这种情况下，由于过程的有限速度以及存在损耗，系统所作的功将永远比平衡过程的小。

作平衡过程的系统可回到初始状态。在逆过程中，系统经过在正过程中所经过的同一平衡状态。如前所述，这一性质称为平衡过程的可逆性。

因为化学热力学是研究这样的过程：由于这些过程进行的结果，系统从一种平衡状态过渡到另一种与初始状态不同的平衡状态，所以必须更详细地介绍一下状态参数。热力学方法的目的也就是研究这些参数变化的规律。