

中等专业学校轻工专业试用教材

物理化学习 陶瓷物理化学

邯郸陶瓷工业学校主编

轻工业出版社

中等专业学校轻工专业试用教材

物理化学与陶瓷物理化学

邯郸陶瓷工业学校 主编



轻工业出版社

内 容 简 介

本教材包含了物理化学的基本内容，重点突出了陶瓷专业之所需。科学系统性与专业针对性兼顾，以定性叙述为主。深浅程度适中。

本教材是日用陶瓷中等专业学校试用教材之一，也可供日用陶瓷工厂工程技术人员和工人阅读。

中等专业学校轻工专业试用教材

物理化学与陶瓷物理化学

邯郸陶瓷工业学校 主编

轻工业出版社出版

(北京阜成路5号)

顺义振华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米1/32 印张：14²⁴/z₂ 字数：371千字

1986年5月 第一版第一次印刷

印数：1—6,000 定价：2.75元

统一书号：15042·2051

前　　言

本教材是按照1979年4月在宜兴召开的《全国陶瓷中专教材会议》上讨论制定的大纲编写的。

陶瓷物理化学是陶瓷专业的基础理论课之一，它是在物理化学基础上发展起来的一门专业课程。中专因受学制的限制，不宜设课太多。教材会议决定将这两门课融合在一起设成一门课，定名为《物理化学与陶瓷物理化学》。目的在使学生掌握物理化学的一般原理，同时具备一定的陶瓷专业理论知识。这个教材是本着保持物理化学系统性的前提下，紧密结合陶瓷专业基本理论编写的。内容包括物质结构基础、物质聚集状态、化学热力学基础、溶液、电化学、相平衡、粉状物料的表面特性、胶体和化学反应动力学，其中包含硅酸盐结构和性质、硅酸盐相图、陶瓷粉料的性质、陶瓷泥浆和可塑泥料的性质、固相反应和烧结等。内容取材于近年出版的物理化学、陶瓷物理化学和各院校讲义，并参考了国内外有关的书籍杂志，选材上力求以日用陶瓷为主，以体现本专业的特点。

初稿完成后，1979年12月在广州召开了初审会，1980年9月在宜兴又召开了复审会。参加这两次审稿会的是广东轻工业学校、湖南轻工业学校、河北轻工业学校、宜兴陶瓷工业学校、邯郸陶瓷工业学校、景德镇陶瓷工业学校的有关教师，按照复审会的决定先在各校试用。1982年在征求各校对本教材使用意见的基础上又作了进一步修改。修改稿经西北轻工业学院沈良骥副教授审定我们又按照审稿意见补充修改后定稿。

本教材由河北化工学院姚毅、张秀芝（原邯郸陶瓷工业学校教师）合编。其中一、五、六章的初稿是由广东轻工业学校谭丽娟提供。在编写过程中曾得到各校有关老师的热情支持，在此表示衷心地谢意！

在此之前，陶瓷中专校尚无类似的教材，这种编法是否得当还有待于教学实践的验证。限于编者水平，其中缺点和错误在所难免，我们诚恳地希望使用这个教材的师生提出宝贵意见，以便进一步修改。

编者

目 录

第一章 物质结构基础	(1)
一、原子结构	(1)
§1 原子核外电子的运动状态.....	(1)
(一) 玻尔的原子结构理论.....	(1)
(二) 电子云和量子数.....	(2)
§2 原子核外电子的分布.....	(9)
(一) 最低能量原理.....	(9)
(二) 洪特 (Hund) 规律.....	(10)
§3 原子某些性质的周期性.....	(20)
(一) 原子半径.....	(20)
(二) 电离能.....	(23)
(三) 电子亲合能.....	(27)
(四) 电负性.....	(27)
二、分子结构	(29)
§4 离子键.....	(29)
(一) 离子键的形成.....	(29)
(二) 离子和离子的特征.....	(30)
(三) 离子键的特征.....	(33)
§5 共价键.....	(33)
(一) 氢分子的共价键理论.....	(34)
(二) 电子配对法.....	(35)
(三) 共价键的特征.....	(36)
(四) 杂化轨道.....	(37)
(五) σ 键和 π 键	(40)
(六) 极性共价键和配位键.....	(42)
§6 金属键.....	(44)

§7 分子的极化和分子间作用力.....	(44)
(一) 分子的极化.....	(44)
(二) 分子间的作用力.....	(45)
§8 硅酸盐的结合键.....	(48)
§9 络合物.....	(49)
(一) 络合物的定义.....	(49)
(二) 络合物的化学键.....	(50)
习题.....	(54)
第二章 物质的聚集状态.....	(56)
一、气体.....	(56)
§1 理想气体的基本定律.....	(56)
(一) 理想气体状态方程.....	(57)
(二) 气体分压定律.....	(61)
§2 气体分子运动论.....	(64)
§3 气体的液化和实际气体状态方程.....	(68)
二、晶体.....	(72)
§4 晶体内部构造及类型.....	(72)
(一) 晶体内部构造.....	(72)
(二) 晶体内部构造类型.....	(74)
§5 最紧密堆积原理.....	(76)
(一) 等径球的最紧密堆积.....	(76)
(二) 不等径球的最紧密堆积.....	(78)
§6 离子晶体.....	(78)
(一) 最简单的离子晶格类型.....	(79)
(二) 决定离子晶体构造的基本因素.....	(80)
§7 晶格能.....	(84)
§8 鲍林规则.....	(86)
§9 硅酸盐晶体结构.....	(88)
(一) 硅酸盐化学式的表示法.....	(88)

(二) 硅酸盐结构特点	(89)
(三) 硅酸盐结构分类	(89)
§1 晶体的缺陷	(104)
§1.1 同质异象和类质同象	(106)
(一) 同质异象	(106)
(二) 类质同象	(106)
三、液体和玻璃体	(109)
§12 液体的本性和结构	(109)
§13 液体的性质	(111)
(一) 液体的粘度	(111)
(二) 液体的表面张力	(114)
(三) 润湿性	(115)
§14 硅酸盐熔体的冷却过程	(115)
§15 玻璃的通性	(117)
§16 玻璃的结构	(118)
(一) 微晶学说	(119)
(二) 不规则网状结构学说	(119)
§17 玻璃的物理化学性质	(121)
四、等离子体	(127)
习题	(128)
第三章 化学热力学基础	(130)
一、热力学第一定律与热化学	(130)
§1 基本概念	(130)
(一) 体系和环境	(130)
(二) 体系的性质和状态	(131)
(三) 热力学平衡状态	(132)
(四) 过程和途径	(132)
§2 热力学第一定律	(133)
(一) 内能; 功和热	(133)

(二) 热力学第一定律的数学表达式.....	(138)
§3 焓.....	(139)
(一) 恒容过程.....	(139)
(二) 恒压过程.....	(140)
§4 热容.....	(141)
(一) 热容.....	(141)
(二) 热容与温度的关系.....	(144)
§5 热化学和盖斯 (Hess) 定律.....	(146)
(一) 热化学反应方程式.....	(146)
(二) 盖斯定律.....	(147)
(三) 几种热效应.....	(150)
(四) 热效应与温度的关系.....	(157)
二、热力学第二定律.....	(160)
§6 自发过程和可逆过程.....	(161)
(一) 自发过程.....	(161)
(二) 可逆过程.....	(161)
§7 热力学第二定律.....	(165)
(一) 第二定律的说法.....	(165)
(二) 熵的意义和性质.....	(166)
(三) 熵函数的数学表达式.....	(167)
(四) 熵变的计算.....	(171)
§8 自由焓.....	(174)
(一) 自由焓的意义和化学反应的方向.....	(174)
(二) 自由焓改变量的计算.....	(177)
习题.....	(178)
第四章 相平衡.....	(180)
§1 相律.....	(180)
(一) 基本概念.....	(180)
(二) 相律.....	(183)

§2 单元系统.....	(184)
(一) 水的相图.....	(185)
(二) 双向转变和单向转变.....	(187)
(三) SiO_2 系统.....	(189)
§3 二元系统.....	(192)
(一) 二元系统相图的基本类型.....	(193)
(二) 二元硅酸盐系统.....	(205)
§4 三元系统.....	(211)
(一) 三元相图表示法.....	(211)
(二) 三元系统相图的基本类型.....	(218)
(三) 三元硅酸盐系统.....	(231)
§5 相图资料的扩大使用.....	(245)
习题.....	(247)
第五章 溶液.....	(251)
§1 溶液的浓度.....	(251)
§2 溶剂化理论.....	(253)
§3 固体在液体中的溶解度.....	(255)
§4 气体在液体中的溶解度.....	(257)
§5 液体在液体中的溶解度.....	(261)
§6 分配定律.....	(264)
(一) 分配定律.....	(264)
(二) 萃取.....	(265)
§7 理想溶液和拉乌尔定律.....	(266)
(一) 理想溶液.....	(266)
(二) 拉乌尔定律.....	(267)
§8 真实溶液与理想溶液的偏差.....	(268)
(一) 理想溶液的组成与蒸汽压的关系.....	(268)
(二) 真实溶液与理想溶液的偏差.....	(269)
§9 稀溶液的依数性.....	(270)

(一) 蒸汽压下降.....	(270)
(二) 沸点上升.....	(272)
(三) 凝固点下降.....	(273)
(四) 渗透压.....	(275)
习题.....	(277)
第六章 电化学.....	(279)
§1 电解质溶液的导电.....	(279)
(一) 导电体的分类.....	(279)
(二) 电解质溶液的依数性.....	(279)
(三) 部分电离理论.....	(282)
(四) 部分电离理论的局限性.....	(283)
(五) 电解质溶液的导电机理.....	(284)
(六) 法拉弟定律.....	(286)
§2 溶液的电导.....	(288)
(一) 电导与比电导.....	(288)
(二) 当量电导.....	(290)
(三) 当量电导和浓度的关系 离子独立运动定律	(292)
§3 离子的迁移.....	(295)
(一) 离子的迁移现象.....	(295)
(二) 离子的迁移速度.....	(297)
§4 电导的测定及其应用.....	(298)
(一) 电导的测定.....	(298)
(二) 电导测定的实际应用.....	(302)
§5 强电解质溶液理论简述.....	(305)
(一) 松弛力.....	(307)
(二) 电泳力.....	(308)
§6 原电池.....	(308)
(一) 丹尼尔电池.....	(309)

(二) 可逆电池.....	(310)
(三) 电极和电池符号表示法.....	(311)
§7 电极电位.....	(311)
(一) 电极电位的产生.....	(311)
(二) 标准电极电位与电化顺序.....	(313)
(三) 可逆电极的类型.....	(315)
(四) 几种常用电极.....	(316)
§8 电池的电动势.....	(319)
(一) 电动势的产生.....	(319)
(二) 扩散电位的产生和消除.....	(320)
(三) 电动势的计算.....	(321)
§9 电池分类.....	(322)
(一) 化学电池.....	(322)
(二) 浓差电池.....	(323)
§10 标准电池和电池电动势的测定	(324)
(一) 标准电池.....	(324)
(二) 电池电动势的测定.....	(325)
习题.....	(329)
第七章 粉状物料的表面特性.....	(332)
§1 概述	(332)
§2 粉料的表面状态	(334)
(一) 制备方法对表面状态及性能的影响.....	(334)
(二) 晶体内部构造对表面状态的影响.....	(337)
§3 粉料的表面性质	(337)
(一) 表面张力和表面能.....	(338)
(二) 润湿现象.....	(339)
(三) 曲面上的压差	(341)
(四) 曲面上的蒸汽压.....	(346)
(五) 微晶的熔点和溶解度	(348)

(六) 反应能力及表面化学反应	(350)
(七) 表面吸附与改性	(352)
§4 硅酸盐的吸附材料	(356)
习题	(358)
第八章 胶体	(360)
§1 概述	(360)
(一) 分散物系	(360)
(二) 胶体	(361)
(三) 胶体与陶瓷生产的关系	(362)
§2 胶体的运动性质	(362)
(一) 布朗(Brown 1773—1858)运动	(362)
(二) 扩散	(363)
(三) 沉降平衡	(363)
§3 胶体的光学性质	(365)
§4 胶体的电学性质	(367)
(一) 电泳和电渗	(367)
(二) 动电位	(368)
§5 胶团结构	(371)
(一) 一般胶团结构	(371)
(二) 粘土胶团结构	(373)
§6 溶胶的稳定性和聚沉作用	(377)
(一) 溶胶的稳定性	(377)
(二) 溶胶的聚沉作用	(379)
§7 粘土——水系统的胶体性质	(380)
(一) 粘土的阳离子吸附与交换	(380)
(二) 泥浆的流动性和稳定性	(385)
(三) 泥浆的透水性	(392)
(四) 泥浆的触变性	(393)
(五) 粘土泥团的可塑性	(395)

习题	(401)
第九章 化学动力学	(403)
§1 概述	(403)
§2 化学反应速度及影响因素	(404)
(一) 化学反应速度	(404)
(二) 质量作用定律和反应机理	(405)
(三) 反应分子数和反应级数	(407)
(四) 一级反应	(408)
(五) 影响反应速度的因素	(410)
§3 化学平衡	(412)
(一) 平衡常数	(412)
(二) 化学平衡的移动	(415)
(三) 吕·查德理 (Le Chatte Lier) 原理	(415)
(四) 化学反应速度和化学平衡的应用	(416)
§4 扩散理论和多相反应	(417)
(一) 扩散定律——费克 (Fick) 定律	(417)
(二) 影响扩散系数的因素	(419)
(三) 多相反应	(420)
§5 结晶过程	(420)
(一) 晶体的形成	(421)
(二) 硅酸盐熔体的析晶	(422)
§6 固相反应	(424)
(一) 概述	(424)
(二) 固相反应过程	(424)
(三) 固相反应机理	(427)
(四) 影响固相反应的因素	(429)
§7 烧结	(432)
(一) 烧结定义和过程	(432)
(二) 烧结的推动力	(434)

(三) 烧结机理	(435)
(四) 固相烧结	(437)
(五) 液相烧结	(439)
(六) 影响烧结的因素	(441)
习题	(446)
附录一 部分物质的摩尔热容	(448)
附录二 部分物质由元素生成的生成热	(453)
附录三 物质状态变化的数据	(456)

第一章 物质结构基础

物质结构主要是研究原子、分子、晶体以及其中所含电子等微观粒子运动规律的科学。物质结构的知识对于阐明物质的性质、反应性能等有着很重要的作用。

一、原子结构

原子核和核外电子是原子结构的主要部分。在通常情况下，化学反应并不涉及原子核的变化，所以在化学上原子结构主要是研究核外电子的排布和运动规律。

§1 原子核外电子的运动状态

(一) 玻尔的原子结构理论

1913年丹麦物理学家玻尔(Bohr, 1885—1962)，为了解释氢的线状光谱，发表了他的原子结构理论。玻尔指出：

① 电子绕原子核运动的轨道不是任意的，而是若干以确定能量为特征的轨道，这种轨道叫稳定轨道或称能级。电子在这些稳定轨道上运动时，既不放出能量，也不吸收能量。

② 轨道离核有远近，电子所处的能级也就有高低，最靠近核的轨道是能级最低的轨道。原子在正常状态时，电子便在所处的轨道上运动，因此，这时的轨道叫“正常能级”。当外界供给原子能量时，电子就可以跳到较远的轨道上，电子能量也升高，此时，电子所处的轨道便是较高能级，称为激发能级，或说原子和电子处于激发态。

③ 原子吸收能量时，电子由离核较近的轨道跳到离核较远的轨道；反之，原子放出能量时，电子由离核较远的轨道跳到较

近的轨道。

两轨道的能量差决定着吸收或放出的能量 E_n 。若用 E_1 和 E_2 分别代表两条轨道的能量，则 $E_n = E_2 - E_1$ 。处于激发态的电子跳向低能级时，就以光的形式放出能量，将它所放出来的光摄成光谱，就得到一条谱线，故光谱线是反映电子能级改变的特征。所发出的光的频率 γ 可以从下列方程式求出：

$$E_2 - E_1 = h\gamma$$

h ——普朗克(Planck)常数

玻尔成功地解释了氢光谱，说明了线状光谱产生的原因和规律，为后来研究光谱学以及发展物质结构的现代理论作出了重要贡献。

在进一步发展原子结构理论的过程中，发现玻尔理论还不够完善。因为还存在许多现象，例如多电子原子的光谱，玻尔理论是不能解释的。玻尔理论之后发展起来的量子力学成为现代原子结构的理论基础。

(二) 电子云和量子数

许多实验表明：光在传播过程中表现出一种波动的性质；在光电效应中光又具有粒子的性质，所以光具有波粒二象性。二象性这种基本运动规律不只是光所具有，所有高速运动的微观粒子（光子、电子、中子等基本粒子）也都具有。因而研究微观粒子的运动状态不能用经典力学来描述，而要用量子力学。

根据电子运动的二象性，奥地利物理学家薛定谔(Schrödinger, 1887—1961)在1926年建立了著名的原子核外电子运动方程式，称薛定谔波动方程式，并创立了量子力学。薛定谔方程是描述原子中核外电子运动状态的数学表达式。由于引出和求解涉及到较深的数理基础，在此从略。

量子力学指出：对于高速运动着的微粒，我们不能肯定它在某一瞬间处于空间某一点，只能考虑它在空间某一点出现的几率。因此，在量子力学中，“轨道”这个名词如果仍然沿用的话，