

硅酸鹽物理化學

А. И. 阿弗古斯契尼克著

科學出版社

315
335
03

硅酸鹽物理化學

A. И. 阿弗古斯契尼克著
譚 丙 煜 等 譯

科 學 出 版 社

A. И. Августиник
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СИЛИКАТОВ
Госхимиздат, 1947

內 容 提 要

本書對硅酸鹽系的熱力學、結晶化學、化學動力學、電化學以及硅酸鹽與某些氧化物的物理化學都作了詳盡而有系統的講述。本書可作為高等學校的教科書以及從事有關硅酸鹽學科的工作者的參考之用。

硅 酸 鹽 物 理 化 學

翻譯者	譚 丙 煜 等
出版者	科 學 出 版 社
	北京朝陽門大街117號
	北京市書刊出版業營業許可證出字第061號
印刷者	上 海 啓 智 印 刷 廠
總經售	新 華 書 店

1956年12月第一版	書號：0646 字數：282,000
1956年12月第一次印刷	開本：787×1092 1/25
(滬) 0001—5,785	印張：13 17/25 插頁：2

定價：(10) 1.90 元

中譯本序言

“祇有用人類所創造的一切知識財富來
豐富自己才能成為共產主義者”

——列寧

天才的思想家與最偉大的革命戰略家列寧的名言鼓舞着我們不斷地擴充和完善自己的知識，作為建設共產主義社會一個最重要的條件。

社會發展規律的知識，發生於我們週圍的自然現象的規律的知識，推進人類創造生產工具的規律的知識，都給我們以建設共產主義社會的科學基礎。

從帝國主義和封建主義的壓迫下經過艱苦鬥爭而獲得解放的英雄的中國人民，在中國共產黨的領導下，已保證了迅速發展生產力的條件。

中國人民的領袖毛澤東同志曾經詳盡地闡明：“新民主主義國家，如無鞏固的經濟做它的基礎，如無進步的比較現時發達得多的農業，如無大規模的在全國經濟比重上佔極大優勢的工業以及與此相適應的交通、貿易、金融等事業做它的基礎，是不能鞏固的。”¹⁾ 毛澤東同志也一再地指出必須向蘇聯學習和接受蘇聯的革命經驗。

中國人民，特別是青年們，毫無局限地利用蘇聯人民兄弟般的幫助，有效地擴充自己一切科學技術方面的知識。

建築、以及冶金、電工、化學工業與國民經濟的其他許多方面如果不大規模利用硅酸鹽及其類似的物料，就不能存在也不能發展。

硅酸鹽物理化學可以概括生產陶瓷、耐火材料、玻璃和水泥的各種工藝過程中的本質，也奠定這些過程的理論基礎。

1) 毛澤東選集，第三卷，“論聯合政府”，第 1081 頁。

因此，硅酸鹽物理化學的知識對於掌握和改進在國民經濟上具有重大意義的人造硅酸鹽的生產工藝是必需的。

我這本書譯成中文，但願能成爲我們爲了後代幸福而建立的和平團結與友誼的大廈的又一塊基石。

著

者

列寧格勒工學院

1956年1月

譯者前言

本書根據蘇聯國立化學文獻科學技術出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1947年出版的 А. И. Августиник 教授所著 “Физическая химия силикатов” 一書譯出。

本書內容是依據蘇聯工科大學硅酸鹽專業的硅酸鹽物理化學課程標準而編寫的，包括有關硅酸鹽系的熱力學、結晶化學、化學動力學、電化學以及硅酸鹽與某些氧化物的物理化學等，可以作為高等學校的教科書及有關硅酸鹽學科的工作者們進修之用。正如著者前言所述，值得特別推崇的是書中選有許多將實驗結果或實際數據提高到理論計算分析的例題，對硅酸鹽科學工作者與工程師尤有啓示的意義。

全書各篇由中國科學院金屬研究所耐火材料研究室的凌繼棟 (熱力學)，陳顯求、何崇藩 (晶體點陣能與結構)，霍鈺桃 (玻璃態)，張綬慶、譚浩然、江漸佳 (相律)，王本民 (動力學)，張名大 (電化學) 分別譯出，經譚丙煜多次審閱校訂，並整理譯文，由王景蘊、林祖纘加以復校。我們是力求做到譯文的信和達，但是，集體翻譯整本書籍是我們的初次嘗試，翻譯錯誤和文句生澀，在所不免，幸希多方指正並賜函譯者修改。

書中引用的人名因中文譯音尚未統一，乃採用原姓名，有極少數未找到原名者，則用原書的俄文譯名。

原著者 А. И. Августиник 教授為本書中譯本的出版作序，對中國讀者表達了深厚的友誼和可貴的熱情，我們謹致由衷的謝意。

譯者

1956年1月

著 者 前 言

“由觀察建立理論，通過理論修正觀察”——羅蒙諾索夫。

最近若干硅酸鹽工業方面的書籍，多屬於敘述生產過程，而未考慮其內在要素。

本世紀初理論物理化學以及物理化學研究方法的進展已在工業上發生了革命。

Курнаков, Le Chatelier 與 Tammann 在物理化學分析和研究平衡領域中的工作；Gibbs 與 Nernst 對熱力學上的貢獻；Bragg 的礦物構造研究；以及在結晶化學領域中 Goldschmidt, Pauling 等提供的觀念，均導致一系列的工業問題相當明晰。

當然，仍需要廣闊而更深湛的研究，但無論如何我們現在能夠對硅酸鹽系有所了解，此外，還能有意識地使高溫化學反應進程轉向我們需要的方面，關於這些當歸功於物理化學。

本教程所涉及問題的範圍，包括硅酸鹽系與參預硅酸鹽系組分中主要氧化物的物理化學。

著者考慮到硅酸鹽系熱力學與動力學這兩篇，就硅酸鹽學者和工程師們在實際工作的應用而言，是研究得最少的，因此是最困難的，故在本書中儘可能完備地予以闡述。

本教程的特點，是初次在物理化學理論書籍中引入一系列實用性質的例題，進行例題的計算，能聯系硅酸鹽工業上的理論。

教程中未包括實驗室設備與物理化學研究方法的敘述，這些應由專著考慮。

А. И. Августиник

榮獲勞動紅旗勳章以

Ленсовет 命名的列寧格勒工學院

目 錄

第 一 篇 硅 酸 鹽 系 的 熱 力 學

第一章	熱容	1
第二章	固體熱容的量子論	7
第三章	熱力學第一定律。硅酸鹽系熱化學	11
第四章	熵，熱力學第二定律	28
第五章	化學親合力，最大功	30
第六章	Nernst 假說	34

第 二 篇 晶 體 點 陣 能 與 硅 酸 鹽 結 構

第一章	形成地殼的化學元素	55
第二章	單離子與絡離子	56
第三章	鍵的型式	57
第四章	晶體點陣與研究晶體的一般方法	59
第五章	離子與原子的大小。最密堆積原理。配位數	74
第六章	極化作用	78
第七章	結晶化學定律。晶體點陣能	86
第八章	固體與熔液的表面能	95
第九章	共生	103
第十章	硅酸鹽與某些不屬於硅酸鹽的化合物的結構	106
	正硅酸鹽與 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 型的鋁硅酸鹽類	108
	含有複雜絡合物的硅酸鹽	111
	由鏈狀四面體構成的硅酸鹽	113
	由層狀聯結的四面體構成的硅酸鹽	115

具有骨架或蜂巢形結構的硅酸鹽	122
某些不屬於硅酸鹽的化合物	129

第 三 篇

玻 璃 態

第一章 一般特性。粘性。反常間距	134
第二章 玻璃的結構	148
第三章 玻璃與釉的着色	157

第 四 篇

相 律。 系

第一章 平衡。Gibbs 相律。Le Chatelier 原理。Ostwald 定律。轉變	162
第二章 單元系	168
氧化硅系	168
氧化鋁系	175
氧化鎂系	177
第三章 二元系	178
Raoult, Van't-Hoff 定律	178
鋁方柱石——鈣長石系	179
硅灰石——鋁酸鈣系	181
氧化鋁——氧化硅系	181
氧化硅——氧化鈉系	184
氧化硅——氧化鈣系	186
氧化硅——氧化鎂系	190
氧化鈣——氧化鋁系	191
氧化鈣——氧化鎂系	193
壓力對相變的影響	194
二元系中的固溶體	195
分層或偏析	199
第四章 三元系	200
三元系相圖的基本型式	200
CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ 系	211

Na ₂ O — CaO — SiO ₂ 系	227
MgO — Al ₂ O ₃ — SiO ₂ 系	232
K ₂ O — Al ₂ O ₃ — SiO ₂ 系	238
玻璃相量與產物性質間的關係	241
三元系中的固溶體	247

第 五 篇

硅酸鹽形成與熔融反應的動力學

第一章 動力學方程式	250
第二章 溫度與顆粒大小對反應速度的影響	261
溫度的影響	261
動力學與熱力學間的聯系	264
連續反應	265
顆粒大小的影響	275
第三章 熔融的動力學	277
熔液溫度對晶體熔融速度的影響	278
物質顆粒大小對於其熔點的影響	279
溶解	281
熔融硅酸鹽對氣體的吸收	284
第四章 從熔液中結晶的動力學	286
第五章 固相反應	289

第 六 篇

硅酸鹽系的電化學

第一章 電導率及其各種影響因素	300
電導率。極化電流	300
介電損失	311
第二章 電解	315
參考文獻	318
人名索引	319
名詞索引	325

第一篇

硅酸鹽系的熱力學

第一章 熱 容

熱容是物體升高溫度一度所必需的熱量。對於計算與體系的能量的說明,這一定義是不夠的,因而給予以下精確的定義:

比熱是單位質量物質升高溫度一度所必需的熱量。

分子(原子)熱容是一克分子(一克原子)物質升高溫度一度所必需的熱量。

熱容可分為定壓熱容 c_p ($p=1$ 大氣壓) 與定容熱容 c_v 。對於理想氣體,兩者之差等於理想氣體膨脹作功所消耗的熱量,即相當於氣體常數 R 。

$$c_p - c_v = R = 1.987 \text{ 卡/度.} \quad (1)$$

至於固體則按 Nernst 公式:

$$c_p - c_v = 0.0214 c_p^2 \frac{T}{T_s}, \quad (2)$$

其中 T ——試驗溫度 ($^{\circ}\text{K}$); T_s ——熔點 ($^{\circ}\text{K}$)。

因為此差額非常小(特別在低溫時),通常略而不計,故應用於固體時, $c_p = c_v$ 。

當初,認為所有元素的原子熱容都是常數,即 5.98 卡;也就是認為任何元素一克原子加熱使之升高溫度一度需要 5.98 卡。這個原理於 1818 年由 Dulong 與 Petit 確定。但是有許多元素得到的原子熱容數值小很多,例如: C 1.8; H 2.3; B 2.7; Si 3.8; O 4.0; Cl 4.9; S 5.4。

雖然如此，Dulong-Petit 規律並未喪失其實際價值，因為假如採用 Neumann-Kopp 定律，仍然可以近似地估算任何化合物的熱容。對於固溶體與熔融物，Regnault 規律是相似的。按 Neumann-Kopp 定律，分子熱容等於該化合物的原子熱容的總和。所以一般近似地測定氧化物與硅酸鹽由 300°C 起以至更高溫度的熱容時，可以應用下列公式：

$$c = \frac{6n}{M} \text{ 卡/克·度}, \quad (3)$$

其中 n ——化合物中原子的數目； M ——分子量。

低於 300°C 時，硅酸鹽的熱容曲線陡然下降，並且按公式計算的熱容值與實驗觀察值有顯著的不同（表 1）。

表 1

物 質	熱容, c 不同溫度 (°C) 下的實驗值			熱容, c 按公式 (3) 的計算值
	300°	600°	1000°	
石英玻璃	0.24	0.25	0.29	0.3
硼酸酐	0.44	0.44	0.44	0.43
硅灰石	0.22	0.245	0.255	0.26
正長石 (鉀長石)	0.235	0.265	0.275	0.28
硅線石	0.255	0.275	0.275	0.25

可見，實際的熱容值與按照不考慮溫度影響於熱容的 Neumann-Kopp 公式所計算出的熱容值，在高溫時成為十分接近。用每一氧化物的百分含量乘以對應因數的相加性定律計算玻璃熱容可以獲得滿意的結果，誤差最大為 5%。

在此計算中，溫度對於熱容的影響未予考慮。

Regnault 公式也是按相加性定律建立的：

$$c = \frac{a \times c_1 + b \times c_2}{a + b}, \quad (4)$$

其中 a 與 b ——形成已知熔融物或固溶體的每一組元重量； c_1 與 c_2 ——對應於 a 與 b 的比熱。

夾雜物很強烈地影響熱容，在接近熔點時將增高熱容。

如果利用相加性定律 (Neumann-Kopp 定律) 按照組成硅酸鹽各氧化物的熱容來計算硅酸鹽的熱容，則硅酸鹽中氧化物的鍵愈堅強，計算與觀察之間的偏差愈大。

所以，比較地研究熱容可作為研究硅酸鹽結構中鍵強度的方法。

例如，加熱一克分子 β -硅酸二鈣 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) 需要消耗的熱量 (38.35 卡) 比分別加熱二克分子 CaO (23.07 卡) 與一克分子 SiO_2 (14.76 卡) 顯然地多些。在 500° 時，相差為 $38.35 - (23.07 + 14.76) = 0.52$ 卡。

如果取硅酸三鈣，其中 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 與 CaO 的化合較不牢固，則 500° 時有下列的熱容測定值與計算值：

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 49.70 卡， $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 38.35 卡， CaO 11.53 卡。

差數為 $(38.35 + 11.53) - 49.70 = 0.18$ 卡。硅酸二鈣是較穩定的化合物。

平均熱容與真熱容 由表 1 可見，物質的熱容並不是常數，而是隨溫度的變化而變化。在任何一種溫度間距範圍內，可以採用某一對應於此溫度間距的熱容平均值。所以平均熱容 \bar{c} ，可給以定義為：如將質量為 m 的物體加熱，產生溫度差 $(t_2 - t_1)$ 時消耗熱量 Q ，則平均熱容 \bar{c} 是消耗於物體單位質量的熱除以溫度差的商數：

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}, \quad (5)$$

數值 \bar{c} 常用於工業計算，對於系中進行的過程作較深入的研究則不夠精確。

為了深入地研究，應採用真熱容。某溫度 t 下的真熱容以溫度無限小地升高時熱量無限小的增加數值來表示。

定壓下，真熱容值 C_p 的微分式如下列形式：

$$c_p = \frac{dQ}{dt}.$$

結晶物體與玻璃中,不考慮 c_p 與 c_v 的差別時,可以寫成:

$$c = \frac{dQ}{dt}. \quad (6)$$

傳給物體的熱量 Q 變為物體內能的增加與物體膨脹所作的功:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c dt = m\bar{c}(t_2 - t_1), \quad (7) \text{ 並參閱 (5)}$$

\bar{c} 與 c 均為溫度的函數,由實驗確定此函數可用下列多項式表示:

$$c = c_0 + at + bt^2, \quad (8)$$

其中 c_0 ——開始的熱容,例如在 0°C 或其他溫度時,但不能在絕對零度。因此按 (7) 式:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c dt = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (c_0 + at + bt^2) dt = \\ &= c_0 + \frac{1}{2} a(t_2 + t_1) + \frac{1}{3} b(t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2) \end{aligned} \quad (9)$$

當 $t_1 = 0$, 並用 t 表示 t_2 得:

$$\bar{c} = c_0 + \frac{1}{2} at + \frac{1}{3} bt^2. \quad (10)$$

由平均熱容 \bar{c} 換算為真熱容,必須將以 t 表示 \bar{c} 的多項式乘以 t 並再對 t 微分。

由真熱容 c 換算為平均熱容 \bar{c} , 必須將真熱容算式在我們所取的溫度間距內積分,並除以溫度間距。

例題 1. β -石英在 $0-575^\circ\text{C}$ 間的克分子平均熱容按 Kelley 方程式表示為:

$$\bar{c} = 10.87 + 8.712 \times 10^{-3} T - \frac{241,200}{T^2}.$$

α -石英在 575—1500°C 間爲：

$$\bar{c} = 10.95 + 5.5 \times 10^{-3} T^1).$$

試確定真熱容的方程式，並繪出石英兩種形態的熱容曲線。

遵照上述指示，利用方程式 (10) 的係數可得：

$$\beta\text{-石英: } c = 10.87 + 17.424 \times 10^{-3} T - \frac{723,600}{T^2};$$

$$\alpha\text{-石英: } c = 10.95 + 11 \times 10^{-3} T.$$

爲繪製曲線數值 T 採取絕對溫標較爲方便。在 843°K 時，兩曲線間均發現中斷，與石英形態的互變性轉變相適應(圖 1)。由此例容易相信：研究試料的熱容可確定其轉變溫度點。此方法對於鑑定物料特性有很大的價值²⁾。

許多硅酸鹽的平均熱容隨溫度升高的變化示於圖 2。曲線 1—8 相當於下列化合物的熱容：1——硅灰石與偏高嶺石；2——熔融石英與 Pyrex 玻璃；3——剛玉與 900°C 煅燒的石灰石；4——鈣長石，透輝石；中性長石，長正石；5——藍晶石；6——鈉長石與硅線石。

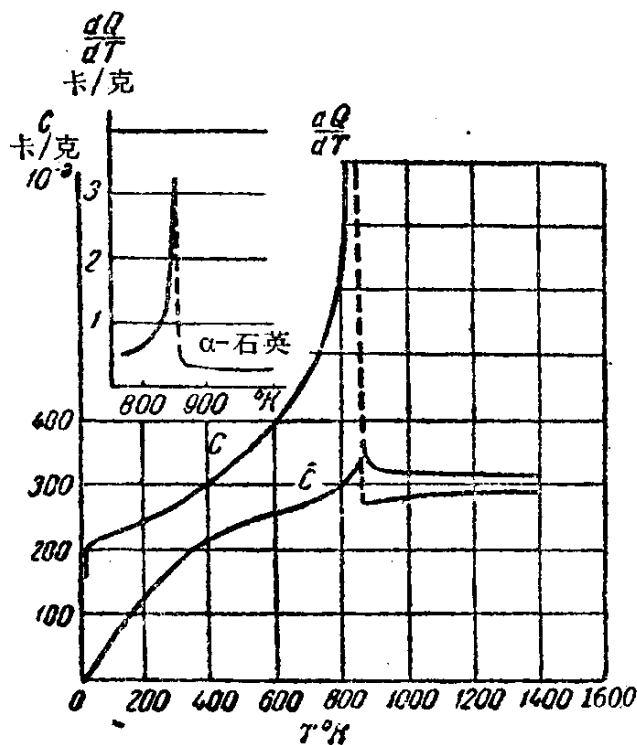


圖 1. 石英的平均熱容與真熱容曲線圖

1) 對於 α -石英，可以提出更精確的方程式： $\bar{c} = 11.26 + 8.1 \times 10^{-3} T - 29 \times 10^{-7} T^2$ ；下面我們將進一步利用它。

2) Elsner von Gronow 在雜誌 Zement 1936, No. 26, 27 中敘述了 1500°C 以下的平均熱容測量方法。Главцемент No. 942 有譯文，亦見於 А. Базилович, Мин. Сырье, 1934, No. 3 與 Мин. Сырье, 1935, No. 4 中。並參考 З. Е. Лобанова, Огнеупоры, 1939, No. 1.

波特蘭水泥熔塊與縮寫為 C_3S 的硅酸三鈣 ($3CaO \cdot SiO_2$) 的熱容曲線在圖上佔有特別的位置 (曲線 8 與 7)。由圖 2 可見, 熔塊與 C_3S 結晶體的熱容在 $1100^\circ C$ 以前重合, 溫度升高又開始明顯地分開。按 Schwiete 的見解, 這個分開說明玻璃狀相分量的增長, 它比同成分的結晶物質含有更多的能。

例題 2. 試求剛玉在溫度 $0-1200^\circ C$ 間平均比熱容 \bar{c} 。剛玉在 $293-1473^\circ K$ 的眞分子熱容 c 的方程式爲:

$$c = 19.9 + 2.7 \times 10^{-2}(T - 293) - 18.42 \times 10^{-6}(T - 293)^2.$$

$$\bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (a + bt + ct^2) dt = a + \frac{b}{2} (t_2 + t_1) + \frac{c}{3} (t_2^2 + t_2 t_1^* + t_1^2),$$

其中, $t_2 = 1473 - 293 = 1180^\circ$; $t_1 = 293 - 293 = 0$

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{1180} \int_0^{1180} [19.9 + 2.7 \times 10^{-2}(T - 293) - \\ &\quad - 18.42 \times 10^{-6}(T - 293)^2] dt = \\ &= 19.9 + \frac{2.7}{2} \times 10^{-2} \times 1180 - \frac{18.42}{3} \times 10^{-6} \times 1180^2 = \\ &= 27.34 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}. \end{aligned}$$

換算爲 1 克時, $\bar{c} = 0.268$ 卡/度。

例題 3. 按照上述例題的數據試寫出剛玉的平均比熱容方程式, 並將 \bar{c} 的若干數值與曲線 (圖 2) 作比較。

因爲 $\bar{c} = c_0 + \frac{1}{2}at + \frac{1}{3}bt^2$, 若除以 Al_2O_3 的分子量得比熱容, 成爲方程式:

$$\bar{c} = 0.195 + 1.323 \times 10^{-4}t - 6.02 \times 10^{-8}t^2.$$

每個溫度的 \bar{c} 值, 恰好位於曲線上 (圖 2)。

* 此處原書誤印爲 $2t_2t_1$, 應爲 t_2t_1 , 已作更正——譯者註。

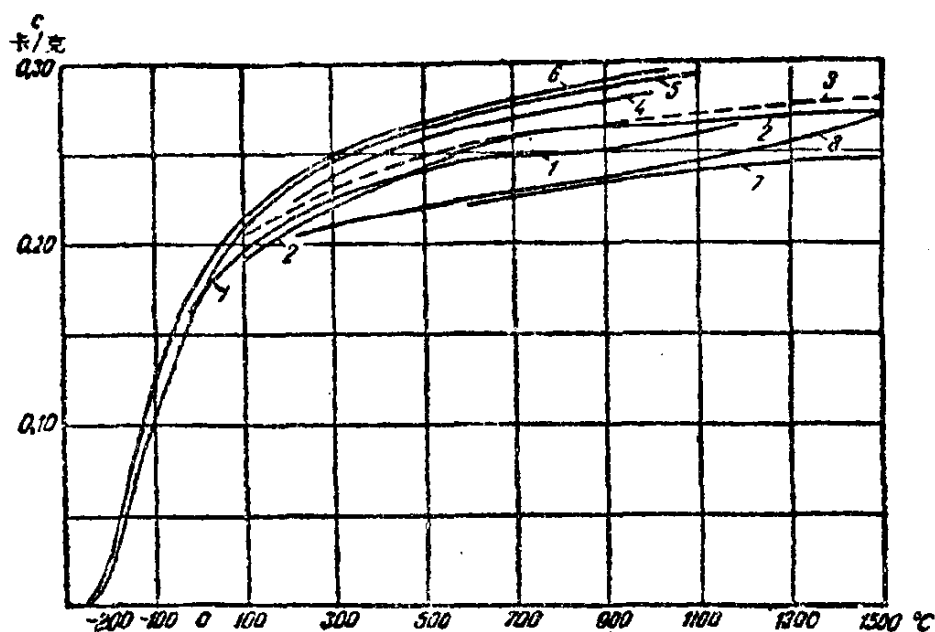


圖 2. 幾種硅酸鹽的平均熱容的變化

第二章 固體熱容的量子論

量子論可以在理論上確定結晶物體的熱容。可以認定，每個原子均作高頻率的振動。假設原子的振動是直線地進行，此種直線振動的原子稱為線振子。

Planck 導出表示線振子能量 (U) 的公式：

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (11)$$

其中 h ——Planck 常數，等於 6.55×10^{-27} 爾格/秒； k ——Boltzmann 常數，等於氣體常數 R 除以 Avogadro 數，即 13.8×10^{-17} ； T ——絕對溫度； e ——自然對數的底數，等於 2.7183。

以頻率 ν 在空間振動的固體的原子的能，可以沿坐標的三軸分解為線振子能。

一克原子的能為：

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (12)$$