



21世纪高等职业教育精品规划教材



教育部高职高专材料类专业教学指导委员会规划教材

Physical Chemistry of Silicate
硅酸盐物理化学

◎ 主编：李丽霞 贾茹

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

教育部高职高专材料类专业教学指导委员会规划教材

硅酸盐物理化学

主 编：李丽霞 贾 茹
副主编：高晓灵 魏雅娟

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐物理化学/李丽霞,贾茹主编. —天津:天津大学出版社,2010.3

教育部高职高专材料类专业教学指导委员会规划教材

ISBN 978-7-5618-3349-0

I. ①硅… II. ①李… ②贾… III. ①硅酸盐-物理化学-高等学校:技术学校-教材 IV. ①TQ170.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第013341号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742
网 址 www.tjup.com
印 刷 昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185 mm × 260 mm
印 张 17
字 数 424 千
版 次 2010年3月第1版
印 次 2010年3月第1次
印 数 1-3 000
定 价 33.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

“硅酸盐物理化学”是硅工类专业的一门专业基础课程,对后续专业课的学习起着重要的作用。在编写过程中,参考了大量有关资料和教材,对基本理论及概念力求阐述清楚,略去了复杂的数学推导。为了理论结合实际,满足不同专业的需要,教材内容由浅入深,范围较广,以各专业共同需要的基本内容为本书重点。

本教材的编写思想是:独特、实用。在内容编写上,以职业岗位核心能力需求为主线,突出高等职业教育的特点,注重学生独立思考、分析和解决问题的能力,以便适应学生就业后能顺利从事第一线的工作。在内容的选排上,做到了基础理论适度,突出应用重点,对实践中适用较少的内容做适当删减,对已基本不适用的内容予以淘汰。

本书内容包括三个方面:热力学在无机材料科学中的应用、无机材料聚集状态和过程动力学。

本书具体编写分工为:李丽霞(河北建材职业技术学院)编写第3章及第4章部分内容,贾茹(内蒙古化工职业技术学院)编写第1、5章和第6章部分内容,乔丽娜(河北建材职业技术学院)编写第8章和第4章部分内容,魏雅娟(河北建材职业技术学院)编写第2章和第7章部分内容,王华庆(秦皇岛浅野水泥有限公司)编写第7章部分内容,高晓灵(江西陶瓷工艺美术职业技术学院)和杨永利(内蒙古化工职业技术学院)编写第6章及第9章的部分内容。

本书由河北省鹿泉市诚达集团总工程师李俊杰主审。河北建材职业技术学院周美茹教授参加了审稿,并且提出了很多宝贵意见,对书稿的修改给予了很大的帮助,另外本书得到了教育部高职高专材料类教委的指导和大力支持,在此致以衷心的感谢。

由于编者水平有限和时间仓促,本书难免有许多不妥和错误之处,殷切希望各校老师和使用者提出宝贵意见。

编者

2010.1月



目 录

第一篇 热力学在无机材料科学中的应用

1 热力学基础	3
1.1 概述	3
1.2 内能、热和功	6
1.3 热力学第一定律	11
1.4 焓	12
1.5 热容	13
1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	15
1.7 化学反应的热效应	17
1.8 盖斯定律	19
1.9 各种热效应	20
1.10 反应热与温度的关系	23
1.11 热力学第二定律	26
1.12 熵与熵增原理	27



思考与习题.....	120
------------	-----

第二篇 无机材料聚集状态

4 晶体结构	127
4.1 晶体化学基本原理	127
4.2 硅酸盐晶体结构	140
4.3 晶体的缺陷	145
4.4 固溶体	149
思考与习题.....	151
5 表面现象	153
5.1 物质的表面与界面	153
5.2 表面能、表面自由焓与表面张力.....	155
5.3 润湿现象	158
5.4 弯曲表面下的附加压力和毛细现象	159
5.5 弯曲表面上的蒸气压和介稳状态	162
5.6 固体表面结构	165
5.7 固体表面的吸附	166
5.8 表面活性物质	170
思考与习题.....	173
6 熔体和玻璃体	176
6.1 硅酸盐熔体的结构	177
6.2 玻璃的通性	184
6.3 玻璃的形成	185
6.4 玻璃的结构	192
思考与习题.....	194
7 胶体化学	195
7.1 胶体的概念	195
7.2 胶体的性质	197
7.3 胶体的稳定性	201
7.4 黏土-水系统的胶体性质.....	203
7.5 乳状液与泡沫	208
思考与习题.....	210

第三篇 过程动力学

8 化学动力学	215
8.1 化学动力学基本知识	216
8.2 扩散过程	224
8.3 相变过程	228
8.4 固相反应	233



思考与习题	237
9 烧结过程	240
9.1 烧结的概念	240
9.2 烧结过程的推动力	242
9.3 烧结模型和烧结各阶段的变化特点	243
9.4 烧结类型和传质方式	244
9.5 晶粒生长和二次再结晶	249
9.6 影响烧结的主要因素	253
思考与习题	257
附录一 常用硅酸盐物质的恒压摩尔热容	258
附录二 常见硅酸盐物质的标准生成热、标准摩尔熵、标准摩尔生成自由焓	259
附录三 某些有机化合物在 298.15 K 的标准燃烧热	261
参考文献	262

第一篇

热力学在无机 材料科学中的应用

热力学基础

本章学习要求

- (1) 理解热力学的一些基本概念:系统与环境、状态与状态函数、热和功、各种热力学过程等。
- (2) 明确热和功只在系统与环境有能量交换时才有意义,熟知热和功的正、负规定;明确状态函数的特征;明确内能和焓的定义以及它们的特点。
- (3) 理解热力学第一定律的文字表述,掌握热力学第一定律的数学表达式及其应用。
- (4) 理解内能的改变量与恒容热、焓变与恒压热的关系;理解可逆过程及其特征。
- (5) 掌握体积功的计算;熟悉热容的定义及其应用;区分显热、潜热、化学反应热;理解并区别生成热、燃烧热、相变热、溶解热和水化热等概念。
- (6) 能熟练地将热力学第一定律应用于理想气体的纯 p 、 V 、 T 变化,相变化及化学变化,计算各种过程的体积功、热、系统内能的改变及焓变。
- (7) 能熟练地应用标准摩尔生成热、标准摩尔燃烧热计算标准摩尔反应热;能用基尔霍夫公式计算不同温度下化学反应的焓变。
- (8) 了解自发过程的共同特征;理解热力学第二定律的文字表达及其数学表达式。
- (9) 理解熵的物理意义;了解热力学第三定律、卡诺循环、卡诺定理。
- (10) 了解熵判据的表达式和熵增加原理,较熟练地计算单纯 p 、 V 、 T 变化过程,相变过程和化学反应过程的熵变。
- (11) 理解标准摩尔熵、标准摩尔反应熵的定义,掌握化学反应熵变的计算。
- (12) 明确自由能(亥姆霍兹函数)、自由焓(吉布斯函数)的概念,较熟练地计算各种恒温过程的自由焓变 ΔG 。
- (13) 明确熵判据、自由能判据和自由焓判据应用的条件,会用熵判据、吉布斯函数判据判断过程的方向和限度。
- (14) 了解热力学基本方程及一些重要关系式。

1.1 概述

1.1.1 热力学的研究对象及方法

热力学是研究能量相互转化过程中所遵循的规律,以及各种因素对能量转化影响的科学。能量的相互转化是物质具有的运动形式,热力学研究各种物理变化及化学变化中所发生的能

量效应。热力学的理论主要建立在两个经验定律的基础上,即热力学第一定律和热力学第二定律。

热力学的两个定律在化学过程以及与化学有关的物理过程中的应用就形成了化学热力学。

应用热力学第一定律确定各种形式的能量在物理变化或化学变化过程中的当量关系,即能量守恒和转化定律,重点解决化学反应热效应的计算。

应用热力学第二定律确定在指定条件下变化的可能性、方向和限度,即研究建立平衡所需的热力学条件及外界条件对平衡的影响。

热力学的研究对象是大量微粒所构成的宏观物系。所以,热力学只能表明由大量微粒组成的体系所表现的整体行为,即研究宏观性质,但不能说明体系中个别质点的单独行为,即微观行为,也不能预言变化的历程和时间,这是热力学研究问题的局限性。用热力学方法研究问题,只需知道研究对象的初始状态和终了状态以及过程进行的外界条件,就可作某些相应的计算,它不需要知道物质的微观结构和过程进行的细节,这是热力学解决问题的优点。

热力学的应用十分广泛,在硅酸盐材料的生产和使用中,常应用热力学的基本原理解决问题。

1.1.2 基本术语

1. 理想气体

理想气体是指在任何温度和压力下,均能严格服从理想气体状态方程的气体。理想气体是理想化的气体,在客观实际中并不存在,实际气体只有在高温低压下才可以近似地看做是理想气体,所以低压下的实际气体的 p - V - T 的关系可以应用理想气体状态方程来进行近似处理。理想气体状态方程为 $pV=nRT$, $pV=(m/M)RT$ 。

2. 系统和环境

在热力学中,为了明确研究的对象,通常把我们所要研究的对象称为系统(又称体系或物系)。此对象可以是可见的某种物质,也可以是肉眼看不见的空间(其实是有物质存在的)。而物系之外与体系密切相关的其他部分(物质或空间),称为环境。

热力学系统都是由大量分子、原子和离子等微粒组成的宏观集合体。系统中可以只有一种物质,也可以包含多种物质。系统和环境之间可以存在着真实的界面,也可以是虚构的界面。系统和环境之间的联系包括物质交换和能量交换,可将系统分为下列三类。

(1)敞开系统。与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统,称为敞开系统(又称开放系统)。例如,在硅酸盐工业,水泥(回转窑)和玻璃(平板玻璃)的生产过程中,因不断有物质流入或流出,同时伴有能量交换,故属于敞开系统。

(2)封闭系统。与环境之间没有物质交换,只有能量交换的系统,称为封闭系统(又称密闭系统)。封闭系统质量守恒。热力学中的研究对象多数是封闭系统。

(3)隔离系统。与环境之间既没有物质交换也没有能量交换的系统,称为隔离系统(又称孤立系统)。严格来讲,环境对这类体系无任何影响。然而,隔离系统只是一种科学的抽象,自然界中绝对的隔离系统是不存在的,只有在适当的条件下近似地把某些体系看做隔离系统。

3. 状态和状态函数

1) 状态

描述一个系统,必须确定它的一系列的宏观性质,如质量(m)、温度(T)、压力(p)、体积



(V)、密度(ρ)、黏度(η)等。这些性质规定了系统的状态。系统的状态是系统的各种宏观性质的综合表现。

2) 状态函数

当系统的各个性质都有确定值时,系统的状态就确定了;反之,当系统的状态确定后,系统的各个性质也就有了确定值。当系统的某个性质发生改变时,系统的状态也要发生变化。随系统状态的改变而改变的宏观变量视为独立变量的函数,把与状态有对应关系的描述体系状态宏观性质,称为状态函数。状态函数的共同特征如下。

(1) 体系的状态一定时,状态函数都有确定值,即状态函数是系统状态的单值函数。

(2) 系统的状态改变时,状态函数的改变量只与它在始态时和终态时的量值有关,而与系统所经历的途径无关。

(3) 当体系从某一状态出发,经历一系列变化,又重新回到原来的状态,这种变化过程称为循环过程。显然,系统经历一个循环之后,系统所有状态函数都应恢复到原来数值,即状态函数的变化值等于零。

(4) 任何状态函数都是其他函数的函数。换句话说,在同一状态下,状态函数的任意组合或运算仍为体系的状态函数。例如,理想气体的体积 $V = nRT/p$, 密度 $\rho = pM/RT$ 等。

(5) 在数学上,状态函数具有全微分的特性。状态函数的微小变化是全微分,即偏微分的和。例如,封闭系统中,一定物质的量的气体的体积是温度、压力的函数,即 $V = f(T, p)$, 则体积的全微分为

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$



过程。在循环过程中,所有状态函数的改变量均为零。

(6)可逆过程。这是一种在无限接近平衡的条件下进行的过程,是一种理想的极限过程。

当然,这些条件也可以是两种或两种以上同时存在。例如,恒温恒压过程、恒温恒容过程和绝热可逆过程等。

系统从某一个始态变到另一个终态所经历的不同方式,称为途径。例如,0.5 mol 理想气体由始态(101 325 Pa, 0.011 2 m³, 273.15 K)恒压升温变到终态(101 325 Pa, 0.022 4 m³, 546.3 K),可通过两个不同的途径来实现,如图 1-1 中途径①和途径②所示。

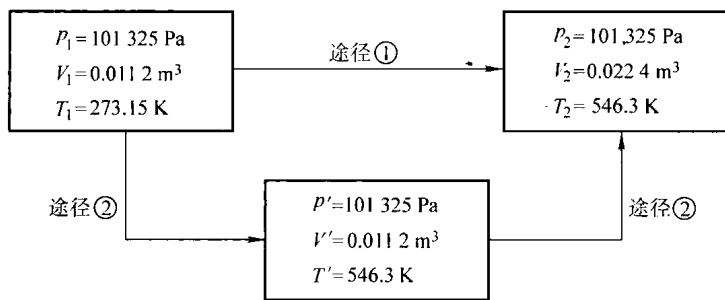


图 1-1 状态变化途径

6. 热力学平衡

在没有外界影响的条件下,如果系统中所有状态函数均不随时间而变化,则该系统所处的状态称为热力学平衡状态(简称平衡态)。真正热力学平衡状态应同时达到以下四种平衡。

(1)热平衡。系统内各部分以及体系与环境的温度均相同,即没有温差(绝热体系除外)。

(2)力平衡。体系内各部分以及体系与环境之间没有不平衡的力存在,即压力相等(不考虑重力场作用)。

(3)化学平衡。系统中各组分间的化学反应达到化学平衡,即系统的各部分组成不随时间而改变。

(4)相平衡。若系统有两个以上的相态共存,则某物质在各相间的分布达平衡,即各相的组成和数量不随时间而改变。

本书中如提到的热力学平衡均是一种动态平衡,需要在一定条件下才能保持,所以它又是相对的和暂时的。

1.2 内能、热和功

1.2.1 基本概念

1. 内能

体系的能量由三部分组成:①体系整体运动的动能;②体系在外力场作用下的位能;③体系内部的总能量,即内能(热力学能)。

在化学热力学中,只讨论物质内部分子的运动情况,系统内部所有微观粒子的各种能量的总和称为内能,通常用符号“ U ”表示,单位为 J(焦耳)或 kJ(千焦)。

封闭系统的内能由以下三部分组成。

(1)分子的动能(E_k)。分子的动能包括分子的平动能、转动能和振动能。分子的动能由



分子结构及体系的温度来决定,因此,分子的动能是温度的函数,即 $E_k = f(T)$ 。

(2)分子间相互作用的位能(E_p)。其数值取决于分子间的作用力和分子间的距离,分子间力可表示成分子间距离的函数,而分子间的距离与系统的体积有关。因此封闭系统的位能是系统体积的函数。

(3)分子内部的能量(E_m)。分子内部的能量是分子内部各种微粒间相互作用所产生的能量之和(如键能、核能)。在没有化学变化的情况下, E_m 为定值。

由此可知,内能就是上述三部分能量的总和,即 $U = E_k + E_p + E_m$ 。

在封闭系统中,一定量物质的内能是温度和体积的函数,即 $U = f(T, V)$ 。由于理想气体分子之间没有相互作用力,因而没有分子间相互作用的位能(即 $E_p = 0$),所以,封闭系统中,一定量理想气体的内能只是温度的函数,即 $U = f(T)$ 。

体系内部物质的分子结构、数量、温度、体积都确定不变,体系的内能必为定值,即内能是系统的状态函数,其改变量 ΔU (增量)只取决于系统初态的 U_1 和终态的 U_2 ,而与变化的途径无关。当系统的状态改变时,内能的改变量表示为 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。当 $\Delta U > 0$ 时,表示系统的内能增加; $\Delta U < 0$ 时,表示系统的内能减少。

内能与物质的数量有关,因此,它属于容量性质的状态函数,具有加和性。由于人们对体系内部各种粒子的运动形式和相互作用的复杂性认识有限,分子内部的能量难以确定。所以,内能的绝对值至今还无法测定,但系统进行某一过程时,其内能的相对值(ΔU)是可以进行计算或通过实验测定的。

2. 热

当系统状态发生变化并引起系统的能量改变时,这种能量变化就必须依赖于系统和环境之间的能量传递。这种能量传递可分为两种方式,一种称为“热”,另一种称为“功”。热和功是体系和环境间进行能量交换的两种形式。热和功的共同点是它们不是体系的状态函数,而是与过程有关的量,是传递中的能量,也称为过程函数。

当体系与环境间的温度不同,质点无序运动的平均强度不同,这种由于体系和环境之间存在温差而引起的能量传递形式称为热,通常用“ Q ”表示,其单位为 J(焦耳)或 kJ(千焦)。热力

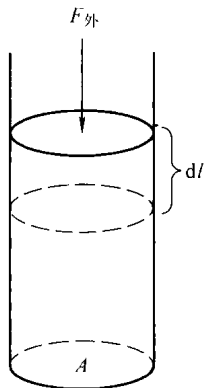


图 1-2 体积功示意图

如图 1-2 所示,有一圆筒,内盛气体,圆筒上方有一无摩擦、无质量的活塞,其截面积为 A ,环境施加于活塞上的外力为 $F_{\text{外}}$, $F_{\text{外}} = p_{\text{外}} \cdot A$ 。假定气体膨胀,活塞向上移动了 dl 的距离,系统在微小变化过程中反抗外界压力对环境所做的微小体积功可表示为

$$\delta W = -F_{\text{外}} \cdot dl = -p_{\text{外}} \cdot A \cdot dl = -p_{\text{外}} \cdot dV \quad (1-1a)$$

(1)对于恒外压过程,由于 $p_{\text{外}}$ 为定值,所以有

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \Delta V \quad (1-1b)$$

如果系统向真空膨胀时, $p_{\text{外}} = 0$, 则 $W = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V = 0$, 表明系统向真空膨胀时不做功。

(2)对于恒容过程,由于 $\Delta V = 0$, 所以 $W = -p_{\text{外}} \cdot \Delta V = 0$ 。

(3)对于外压与物系压力相差无限小的膨胀过程,由于 $p_{\text{外}} = p - dp$, 则

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-1c)$$

在化学热力学中,体积功具有重要地位,体积功的计算需要掌握。

[例 1-1] 在恒压 101 325 Pa 条件下,10 mol 理想气体由 350 K 升温到 850 K,求此过程的功。

解:体积功的计算如下。

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

由题意可知,该过程为理想气体的恒压过程,故 $p_1 = p_2 = p_{\text{外}} = p$, 则

$$W = -nR(T_2 - T_1) = -10 \times 8.314 \times (850 - 350) = -41\,570 \text{ J} = -41.57 \text{ kJ}$$

1.2.2 可逆过程与最大功

1. 功与过程的关系

在上述讲述功的概念时已经指出,功不是状态函数,它不仅与系统的初、终态有关,而且与系统状态改变所经历的途径有关。设有一定量的理想气体充入带有活塞的气缸中(假定活塞的质量及其同缸壁间的摩擦力均可忽略不计),将此气缸内的气体(系统)放在恒温槽内保持恒温,体系由初态($3 \times 10^5 \text{ Pa}$, 1 dm^3)恒温膨胀到终态(10^5 Pa , 3 dm^3)。如图 1-3 所示,系统经历下列不同的途径(每个砝码代表 10^5 Pa 的压力)。

(1)一次膨胀。将初态($3 \times 10^5 \text{ Pa}$)活塞上的砝码一次取走两个,即压力减至 10^5 Pa ,外压将保持在 10^5 Pa 下膨胀至终态,气体的体积从 1 dm^3 膨胀到 3 dm^3 ,此过程中体系对环境做的功为

$$W_1 = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -10^5 \times (3 - 1) \times 10^{-3} = -200 \text{ J}$$

(2)二次膨胀。先将外压降到 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ (p'),气体体积膨胀到 1.5 dm^3 (V'),然后再将外压降到 10^5 Pa ,气体体积再膨胀到 3 dm^3 。此二次膨胀过程中体系对环境所做的功为

$$W_2 = -p'(V' - V_1) - p_2(V_2 - V') = -2 \times 10^5 \times (1.5 - 1) \times 10^{-3} - 10^5 \times (3 - 1.5) \times 10^{-3} = -250 \text{ J}$$

用小单位的砝码进行有限多次的膨胀时,经过多次减压到达相同的终态。不难得出,膨胀的次数越多,体系反抗外压做功的绝对值越大。

(3)无限多次膨胀。用与砝码等质量的细砂来代替砝码做实验,每次移走一粒细砂,使外

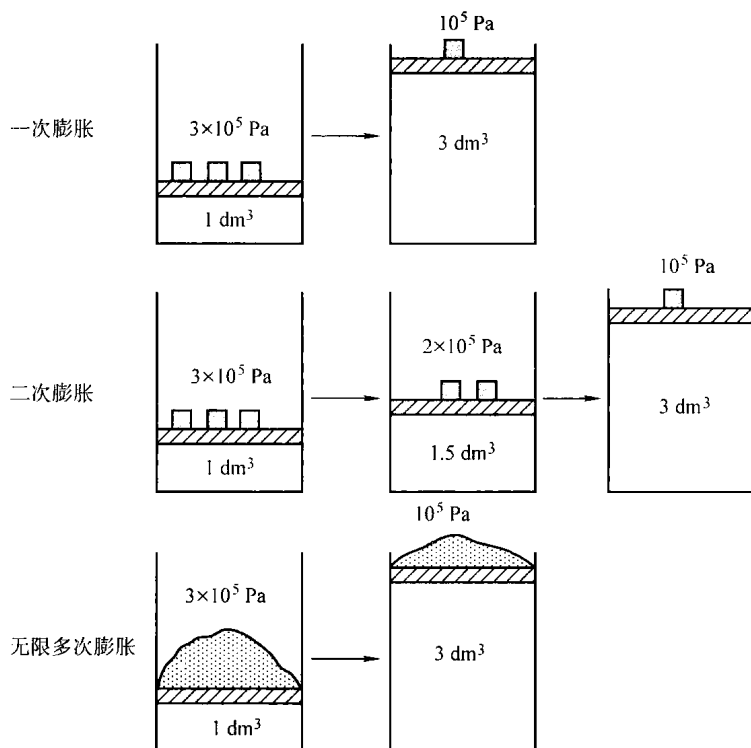


图 1-3 相同的初、终态间不同的恒温膨胀过程

压减小 dp , 在无限小的压差推动下, 系统都以无限小的速率依次膨胀一个无限小的体积 dV , 每次移走一粒细砂都能较快速地达到新的平衡, 经过有限多次的膨胀, 直到终态为止。在整个膨胀过程中, $p_{\text{外}} = p - dp$ (p 为气缸内气体的压力)。此过程体系对环境做功为

$$W_3 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV \approx - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-1d)$$

$$W_3 = - p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = - 3 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3} \ln \frac{3 \times 10^5}{10^5} = - 329.6 \text{ J}$$



还可以通过图解的方式理解最大功和最小功。

图 1-4 是恒温膨胀功与恒温压缩功示意图,阴影的面积等于体积功的绝对值的大小。不难看出,在无限多次膨胀过程中,体系做的功为最大功;在无限多次压缩过程中,环境做的功为最小功。

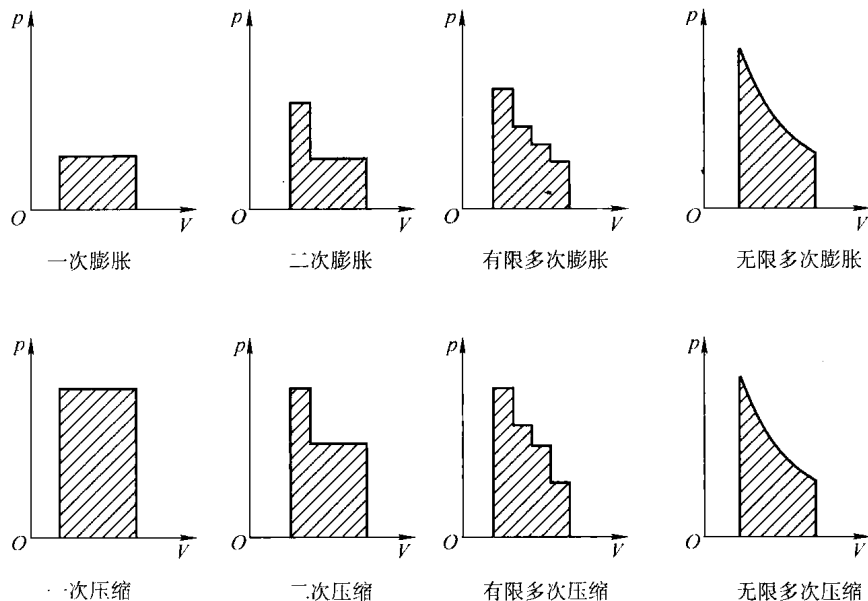


图 1-4 恒温膨胀功与恒温压缩功示意图

系统在无限接近平衡态的条件下变化的过程,进行得非常缓慢,近于一种理想的状态,这样的过程称为可逆过程。

3. 可逆过程

上述的理想气体的无限多次膨胀,在无摩擦损失的条件下,系统在无限接近平衡的条件下从始态膨胀到终态,这样的膨胀过程就是恒温可逆膨胀。再如,水在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及大气压力为 $101\ 325\ \text{Pa}$ 下的空气中,液态的水和固态的冰之间若要发生可逆相变,则可逆相变的凝固速率和熔化速率都极其缓慢。此外,对于可逆的化学反应,在一定的条件下可设计为原电池,可逆电池的理想工作状态是充电和放电的速率都极其缓慢。这是可逆过程的共同点。

在热力学中,将由一系列无限接近平衡态的状态所组成,中间每一步都可以向相反的方向进行,而不在系统和环境中留下任何其他痕迹的过程,称为可逆过程。可逆过程有如下特点。

(1)可逆过程是以无限小的变化进行的,速率无限缓慢,整个过程是由一连串无限接近平衡的状态所组成。

(2)沿着原来过程的反方向,即其逆过程,系统和环境都沿着原来的途径反向进行,可使系统和环境都完全恢复到原来状态,均不留下任何痕迹。

(3)在可逆过程中,体系对环境做功的绝对值为最大,环境对体系做功的绝对值为最小。其最大功和最小功数值相等,符号相反。

(4)热力学的可逆过程是一种理想的极限过程,是一种科学的抽象。客观世界中并没有真正的可逆过程。我们可将某些实际过程想象或近似看做是可逆过程。

可逆过程是热力学中非常重要的概念。首先,可逆过程是系统做功最多,即效率最高的过