

## 武汉科技大学

### 2006 年硕士研究生入学考试试题标准答案

课程名称：硅酸盐物理化学

说明：1. 适用专业：无机非金属材料。

2. 可使用的常用工具：计算器、铅笔、三角尺、橡皮。

3. 答题内容除题中有要求外，全部写在答题纸上，写在试卷或草稿纸上一律无效。

#### 一、填空（20 分）

1. 在  $AB_2O_4$  型尖晶石结构中，若以氧离子作为立方紧密堆积排列，在正尖晶石结构中 A 离子占有 四面体 空隙，B 离子占有 八面体 空隙。而在反尖晶石结构中 A 离子占有 八面体 空隙，B 离子占有 1/2 四面体和 1/2 八面体 空隙。
2. 将界线上某一点所做的切线与相应的两固相组成点的连线相交，如果交点在 连线 上，则表示界线上该处具有 共熔 性质；如果交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有 转熔 性质，远离 交点 的晶相被回吸。
3. 为了表征硅酸盐网络结构特征及便于比较玻璃的物理性质，引入的玻璃的四个基本结构参数 X、Y、Z、R 的物理意义分别为：每个多面体中非桥氧离子平均数、每个多面体中桥氧离子平均数、每个多面体中氧离子平均总数、玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比。
4. 不存在化学位梯度时质点的扩散过程称为 无序 扩散，仅仅由本身点缺陷作为迁移载体的扩散称为 本征 扩散，非热能引起的扩散称为 非本征 扩散，沿表面发生的扩散称为 表面 扩散。
5. 液相烧结与固相烧结的四种基本烧结机理分别为 流动传质、溶解—沉淀传质、蒸发—凝聚传质、扩散传质。

#### 二、名词解释（30 分）

1. 结构水与结合水：**结构水**（以 OH-基形式存在于晶格结构内的水）与**结合水**（粘土颗粒吸附着完全定向的水分子层和水化阳离子，这部分与胶核形成一个整体，一起在介质中移动，这种水称为牢固结合水；牢固结合水外定向程度较差的水为松结合水）

- 一致熔融化合物与不一致熔融化合物：**一致熔化合物**（固相到达某一温度全部熔融为液相）与**不一致熔化合物**（固相到达某一温度部分熔融为液相加上另一个固相）
- 稳定扩散与不稳定扩散：**稳定扩散**（扩散质点浓度分布不随时间变化的扩散）与**不稳定扩散**（扩散质点浓度分布随时间变化的扩散）
- 一级相变与二级相变：**一级相变**（一级相变时两相化学势相等但是化学势的一阶偏微商不相等，发生相变时有潜热和体积的变化； $\mu_1 = \mu_2$ ， $(\partial\mu_1/\partial T)_P \neq (\partial\mu_2/\partial T)_P$ ， $(\partial\mu_1/\partial P)_T \neq (\partial\mu_2/\partial P)_T$ ）与**二级相变**（二级相变两相化学势相等，化其一阶偏微商也相等，但二阶偏微商不相等；发生相变时无潜热和体积的变化，但有热容、膨胀系数和压缩系数的变化； $\mu_1 = \mu_2$ ， $(\partial\mu_1/\partial T)_P = (\partial\mu_2/\partial T)_P$ ， $(\partial\mu_1/\partial P)_T = (\partial\mu_2/\partial P)_T$ ， $(\partial^2\mu_1/\partial T^2)_P \neq (\partial^2\mu_2/\partial T^2)_P$ ， $(\partial^2\mu_1/\partial P^2)_T \neq (\partial^2\mu_2/\partial P^2)_T$ ， $(\partial^2\mu_1/\partial P\partial T) \neq (\partial^2\mu_2/\partial P\partial T)$ ）
- 理论密度与相对密度：**理论密度**（按照化学组成计算出来的密度）与**相对密度**（实际体积密度与理论密度之比）

三、MgO 具有 NaCl 结构。根据  $O^{2-}$  半径为 0.140nm 和  $Mg^{2+}$  半径为 0.072nm，  
 (a) 计算球状离子所占有的空间分数（堆积系数）。  
 (b) 计算 MgO 的密度。（20 分）

**解：**(a) MgO 具有 NaCl 结构，属于面心立方，每个晶胞中含有 4 个 MgO 分子，故 MgO 单胞所占体积为：

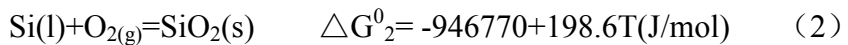
$$V_{MgO} = 4 \times \frac{4}{3} \pi (R_{Mg^{2+}}^3 + R_{O^{2-}}^3) = 0.0522(nm^3)$$

因为  $Mg^{2+}$  和  $O^{2-}$  离子在面心立方上的棱边上接触，所以 MgO 晶胞常数  
 为：

$$a = 2(R_{Mg^{2+}} + R_{O^{2-}}) = 0.424(nm)$$

$$\text{堆积系数} = \frac{V_{MgO}}{a^3} = 68.5\%$$

$$(b) D_{MgO} = \frac{n \cdot M}{N_0 a^3} = 3.51 \text{ g/cm}^3$$



求在一个标准大气压下，碳与  $SiO_2$  的开始反应温度 ( $T_{开}$ )；如果外界压力变化至 0.1 个标准大气压，碳与  $SiO_2$  的开始反应温度为多少？并根据计算结果说明减小压力，碳的还原能力将如何变化？(20 分)

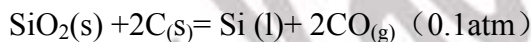
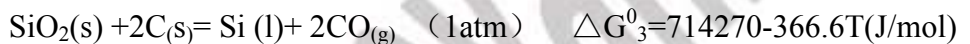
解：(1) 由 (1) 式 - (2) 式得：



令  $\Delta G^0_3 = 0$ ，则  $T = 1948 \text{ K} = 1675^\circ \text{C}$ 。

(2) 如果外界大气压降为 0.1 个标准大气压，则

由 (1) 式 - (2) 式得：



$$\Delta G = 714270 - 366.6T + RT \ln (0.1)^2 \text{ (J/mol)}$$

令  $\Delta G = 0$ ，则  $T = 1764 \text{ K} = 1491^\circ \text{C}$ 。

五、试根据 Fick 第一定律推导 Fick 第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$ ，

并说明它的物理意义。(15 分)

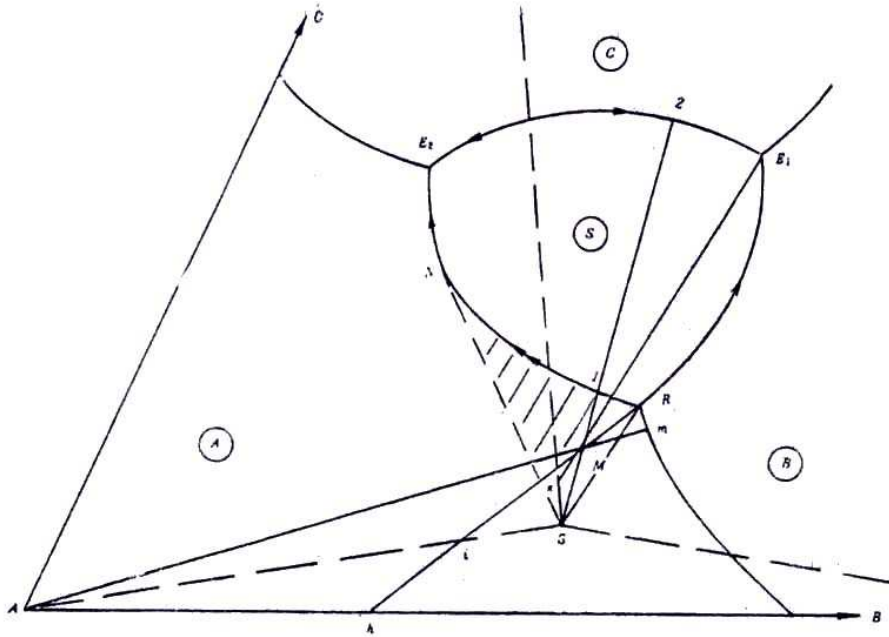
见教材 P229

六、如图所示是三元相图 A-B-C 的 A-B-S 初晶区部分。

(1) 说明化合物 S 的性质：**不一致熔三元化合物**

(2) 分析 M 点析晶路程，并在图上标明液相、固相的变化路径；(见图)

(3) 用阴影线标明在该相图内可能发出穿越相区的组成点范围。(30 分)  
 (见图)



七、在 1500℃时，MgO 正常晶粒长大期间，观察到晶体在 1h 内从 1μm 直径长大到 10μm。如已知晶界扩散能为 251.21kJ/mol，试预测在 1600℃保持 4h 后晶粒的大小，并估计杂质对 MgO 晶粒生长速率有什么影响，为什么？（15 分）

解：A=2.54×10<sup>9</sup>

1600℃×4 小时，晶粒正常生长，G≈31.63 μ m

1600℃×4 小时，晶粒不正常生长，G≈10 μ m

