

武汉科技大学

2007 年硕士研究生入学考试试题参考答案

考试科目代码及名称：406 硅酸盐物理化学 共 5 页

说明：1. 适用招生专业：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**第七题相图部分**可直接在试卷上作答外，其余各题全部写在答题纸上，写在试卷或草稿纸上一律无效。

4. 考试时间 3 小时，总分值 150 分。

一、选择（20 分）

1. 尖晶石 (MgAl_2O_4) 型晶体中， O^{2-} 作面心立方紧密堆积， Mg^{2+} 填入了 (B)。

- (A) 1/2 的四面体空隙 (B) 1/8 的四面体空隙
(C) 1/2 的八面体空隙 (D) 1/8 的八面体空隙

2. 硅酸盐晶体结构分为 (C) 类

- (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6

3. 层状硅酸盐晶体结构的 Si: O 为 (B)。

- (A) 1: 4 (B) 4: 10 (C) 1: 2 (D) 1: 3

4. 扩散传质初期，颗粒中心距与时间的 (A) 成正比。

- (A) 1/5 (B) 2/5 (C) 1/3 (D) 2/3

5. 液—固相变时，非均匀成核位垒与接触角 θ 有关，成核位垒降低一半时 θ 为 (C)。

- (A) $\theta = 0^\circ$ (B) $\theta = 45^\circ$ (C) $\theta = 90^\circ$ (D) $\theta = 180^\circ$

6. 粘土颗粒周围吸附着定向水分子层和水化阳离子，这部分水称为 (B)。

- (A) 结构水 (B) 结合水 (C) 自由水 (D) 吸附水

7. UO_2 晶体中， O^{2-} 的扩散是按 (B) 机制进行的。

- (A) 空位 (B) 间隙 (C) 掺杂点缺陷 (D) 其它

8. 润湿的本质是异相接触后体系的 (C)。

- (A) 密度下降 (B) 热力学稳定性下降
(C) 表面能下降 (D) 硬度下降

9. 分析相图界线性性质时所适用的规则是 (D)。

- (A) 温度最高点规则 (B) 重心规则
(C) 杠杆规则 (D) 切线规则

10. 离子晶体中阴阳离子的半径比 r_c / r_a 在 0.225~0.414 区间时，阳离子的配

位多面体的形状为 (D)。

- (A) 立方体 (B) 八面体 (C) 等边三角形 (D) 四面体

二、名词解释 (30 分)

1. 网络形成体与网络变性体(单键强度 $>335\text{KJ/mol}$ 的氧化物为网络形成体;单键强度 $<250\text{KJ/mol}$ 的氧化物为网络变性体)
2. 交叉位与共轭位(处于三角形某条边的外侧,且在另外两条边的延长线范围内的点,所处的位置称为交叉位;处于三角形某个顶角的外侧,且在形成此顶角的两条边的延长线范围内的点,所处的位置称为交叉位)
3. 本征扩散与非本征扩散(由于原子本征热振动产生的扩散称为本征扩散;由外来原子或离子进入晶体而产生缺陷导致的扩散称为非本征扩散)
4. 玻璃析晶与玻璃分相(玻璃或者熔体冷却时,形成稳定的晶核,并成核长大的过程叫玻璃的析晶;一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内分解为两个互不溶解或者部分溶解的玻璃相并相互共存的现象称为玻璃的分相)
5. 液相烧结与固相烧结(固体粉末体的烧结过程称为固相烧结,有液相参加的烧结过程称为液相烧结)

三、已知 $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.066\text{nm}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 0.132\text{nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.057\text{nm}$ 。试根据最紧密堆积原理和鲍林规则分析尖晶石 MgAl_2O_4 晶体的结构。(20 分)

解: 球体堆积越紧密,堆积密度越大,空间利用率越高,系统的内能也越小,结构越稳定,称为球体最紧密堆积原理。

①鲍林第一规则: $r_{\text{Mg}^{2+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0.5 > 0.414$, 配位数 $\text{CN} = 6$, 但是由于正离子相互影响, $\text{CN} = 4$, Mg^{2+} 填入四面体间隙, 形成 $[\text{MgO}_4]$ 四面体; $r_{\text{Al}^{3+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0.432 > 0.414$, 配位数 $\text{CN} = 6$, Al^{3+} 填入八面体间隙, 形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体;

②鲍林第二规则: $S_{\text{Al-O}} = 3/6 = 1/2$, $S_{\text{Mg-O}} = 2/4 = 1/2$, 每个 O^{2-} 离子的电价由四个正离子提供, 其中三个为 Al^{3+} , 一个为 Mg^{2+} , 即三个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与一个 $[\text{MgO}_4]$ 四面体共顶连接;

③鲍林第三规则: $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱连接, $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{MgO}_4]$ 四面体共顶连接;

④鲍林第四规则: $[\text{MgO}_4]$ 四面体是高电价低配位, 互不连接, $[\text{AlO}_6]$ 八面体是高电价高配位, 共顶连接;

⑤鲍林第五规则: MgAl_2O_4 晶体中没有其他正离子, 故 Mg^{2+} 总是形成 $[\text{MgO}_4]$ 四面体, Al^{3+} 总是形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体。

四、已知 1527°C 时, $\Delta_f G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1098484(\text{J/mol})$; $\Delta_f G_{\text{AlN}}^0 = -118909(\text{J/mol})$;

$\Delta_f G_{O_2}^0 = 0$; $\Delta_f G_{N_2}^0 = 0$ 。试问 AlN 陶瓷在该温度下在空气中是否会发生氧化?
 (20 分)

解: 化学反应方程式为: $2\text{AlN}(\text{s}) + 1.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$
 1800K 时, $\Delta G^0 = \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 2\Delta G_{\text{AlN}}^0 = -860666\text{J}$ 。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k; \quad k = \frac{(P_{N_2} / P^0)}{(P_{O_2} / P^0)^{1.5}}$$

$(P_{N_2} / P^0) = 0.79$, $(P_{O_2} / P^0) = 0.21$, 带入上式, 有:

$\Delta G = -829164\text{J} < 0$, 说明反应可以发生, AlN 陶瓷在 1800K 在空气中会发生氧化。

五、试推导扩散系数的一般热力学关系: $D_i = RTB_i(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$, 并解释热力学因子 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$ 的物理意义。(15 分)

解: 假设一个多元体系中, i 组分的质点沿 x 方向扩散所受到的力等于该组分化学位在 x 方向上梯度的负值: $F_i = -\partial \mu_i / \partial x$ (1)

$$\text{相应的质点运动平均速度正比于作用力: } V_i = B_i F_i = -B_i \partial \mu_i / \partial x \quad (2)$$

式中 B_i 为组分 i 的平均速率或者淌度;

此时组分 i 的扩散通量 J_i 等于单位体积中该组分质点数 C_i 和质点移动平均速度的乘积: $J_i = C_i V_i$ (3)

$$(2) \text{ 带入 } (3) \text{ 可得用化学位梯度描述扩散的一般方程式: } J_i = -C_i B_i \partial \mu_i / \partial x \quad (4)$$

若研究体系不受外场作用, 化学位为系统组成活度和温度的函数: (4) 式可以写为: $J_i = -C_i B_i \partial \mu_i / \partial C_i \cdot \partial C_i / \partial x$ (5)

$$\text{将上式与菲克第一定律比较, 得扩散系数 } D_i: D_i = C_i B_i \partial \mu_i / \partial C_i = B_i \partial \mu_i / \partial \ln C_i \quad (6)$$

$$\text{因为 } C_i/C = N, \text{ dln} C_i = \text{dln} N_i, \text{ 故有: } D_i = B_i \partial \mu_i / \partial \ln N_i \quad (7)$$

$$\text{又因为: } \mu_i = \mu_{i(T,P)}^0 + RT \ln \alpha_i = \mu_i^0 + RT(\ln N_i + \ln \gamma_i)$$

$$\text{则: } \partial \mu_i / \partial \ln N_i = RT(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (8)$$

将(8)代入(7)得: $D_i = RTB_i(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$ (9)

上式即扩散系数的一般热力学关系。式中 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$ 称为扩散系数的热力学因子。

对于理想混合体系, 活度系数 $\gamma_i = 1$, 此时 $D_i = D^* = RTB_i$, 称为自扩散系数;

对于非理想混合体系存在两种情况: (1) 当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) > 0$, 此时 $D_i > 0$, 称为正常扩散, 物质从高浓度流向低浓度处, 扩散的结果使溶质趋于均匀化;

(2) 当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) < 0$, 此时 $D_i < 0$, 称为反常扩散或者逆扩散, 扩散结果使溶质偏聚或分相。

六、在制造材料 Al_2O_3 时, 原始粉料粒度为 $2\mu m$, 烧结至最高温度保温 0.5 小时, 测得晶粒尺寸为 $10\mu m$ 。试问: 若保温 2 小时, 晶粒尺寸有多大? 如果加入少量添加剂抑制晶粒长大, 此时保温 2 小时, 晶粒尺寸又有多大? (15 分)

解: (1) $G^2 - G_0^2 = kt$, 带入数据有: $10^2 - 2^2 = k \cdot 0.5 \Rightarrow k = 192$

$$G^2 - 2^2 = 192 \times 2, \Rightarrow G \approx 20\mu m$$

(2) $G^3 - G_0^3 = kt$, 带入数据有: $10^3 - 2^3 = k \cdot 0.5 \Rightarrow k = 1984$

$$G^3 - 2^3 = 1984 \times 2, \Rightarrow G \approx 15.84\mu m$$

七、下图表示生成一个三元化合物的三元相图。

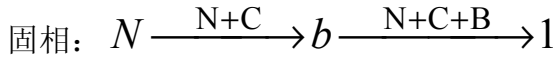
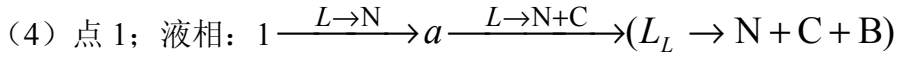
- (1) 判断三元化合物 N 的熔融性质;
- (2) 标出边界曲线的温降方向 (转熔界线用双箭头);
- (3) 指出无变点 K 、 L 、 M 的性质, 并写出其相平衡方程;
- (4) 分析点 1、2 的结晶路程 (用步冷曲线表示, 表明液固组成点的变化及各阶段的相变化, 并在图中标明液、固相组成点的变化路径)。(30 分)

解: (1) N 化合物组成点处于初晶区外, 为**不一致熔融三元化合物**。

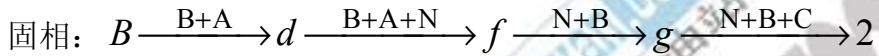
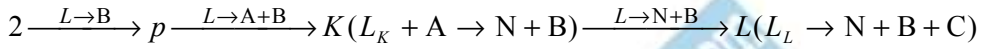
(2) 用**连线规则 (最高温度规则)**和**切线规则**判断边界曲线性质 (共熔和转熔) 及温度下降方向。

(3) 用**重心位规则**判断三元无变点的性质。 M 和 L 为低共熔点。 K 为单

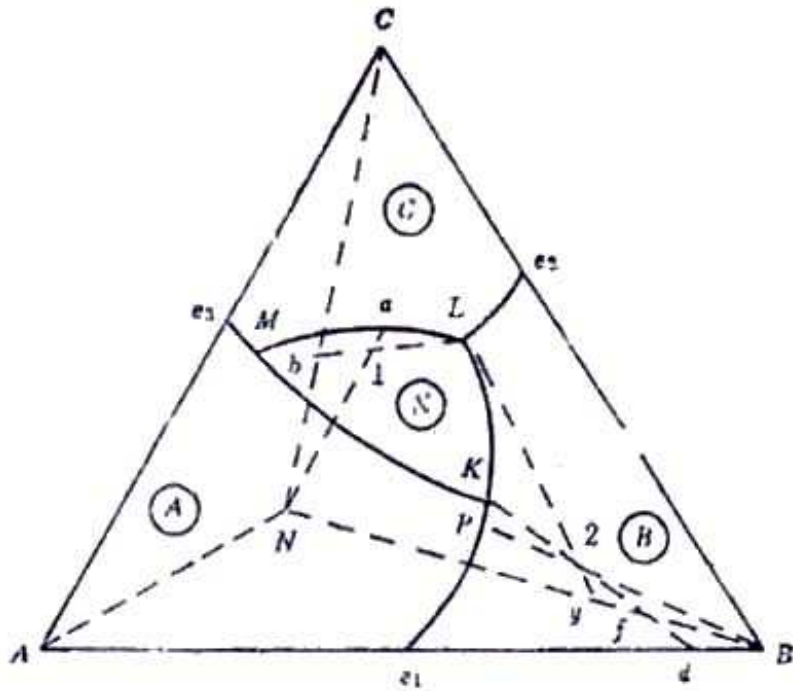
转熔点。



点 2 液相:



点 1 和点 2 的结晶过程相含量变化由图 (a) (b) 表示。



生成三元化合物 N 的 A-B-C 三元相图



kaoyan.com
考研加油站

www.kaoyan.com

kaoyan.com
考研加油站