

纺织化学

(二)

江汉良 编

西北纺织工学院

一九八四年五月

目 录

(一)

第一章 热力学

§ 1-1 基本概念	2
一、体系与环境	2
二、过程和途径	2
三、状态与状态函数	3
四、自动过程(自发过程)	5
§ 1-2 能量守恒与转化	6
一、能量的传递方式——热和功	6
二、能量转换与能量守恒定律	7
三、焓	9
四、热化学	10
§ 1-3 决定自发变化方向的因素	16
一、熵	18
二、自由焓	24
思考题与习题	39

第二章 表面化学

§ 2-1 表面张力及表面能	42
一、表面张力	44

二、表面能 - - - - -	45
三、表面张力的热力学概念 - - - - -	47
四、表面张力的方向 - - - - -	48
五、影响表面张力的因素 - - - - -	49
六、巨大表面体系的表面能 - - - - -	50
§2-2 气体在固体表面上的吸附 - - - - -	51
一、吸附的类型 - - - - -	52
二、朗格茂尔吸附理论 - - - - -	53
§2-3 固体在溶液中的吸附 - - - - -	56
§2-4 溶液在表面吸附 - - - - -	59
一、吉布斯吸附公式 - - - - -	60
二、希施柯夫斯基经验公式 - - - - -	61
三、特劳贝规则 - - - - -	63
§2-5 铺展与润湿 - - - - -	64
§2-6 毛细管现象 - - - - -	68
思考题与习题 - - - - -	70

第三章 胶体化学

§3-1 分散系和胶体体系 - - - - -	73
§3-2 胶体的特性 - - - - -	75
一、光学性质 - - - - -	76

二、动力学性质	78
三、电学性质	80
四、胶团结构	85
五、电动电位 ξ 电位	87
§3-3 溶胶的稳定性与聚沉	90
一、溶胶的稳定性	90
二、溶胶的聚沉	93
§3-4 凝胶和离浆	98
思考题与习题	100

第四章 表面活性剂

§4-1 表面活性剂的分子结构与分类	103
一、表面活性剂的分子结构	103
二、表面活性剂的分类	104
§4-2 表面活性剂的基本性质	106
一、界面吸附、定向排列、胶束生成	106
二、临界胶束浓度 (C.M.C)	107
§4-3 表面活性剂的作用原理	111
一、润湿作用和渗透作用	111
二、乳化作用、分散作用、增溶作用	112
三、起泡与消泡作用	116

四、洗涤作用	118
五、柔软平滑作用	120
六、抗静电作用	121
七、匀染作用	123
§ 4-4 表面活性剂的化学结构与性质的关系	125
一、表面活性剂的亲水性与其性质的关系 (H.L.B)	126
二、表面活性剂的憎水基种类与其性质的关系	130
三、表面活性剂的形状、分子量、电性质 与其性质的关系	131
§ 4-5 表面活性剂的最近技术动向	138
思考题与习题	150

第一章 热力学

学习要求：

1. 学习热力学第一定律——宇宙能量守恒，研究化学变化中能量的转换规律，并标这些能量大小并合理而有效地加以使用。

2. 学习热力学第二定律——宇宙熵增加，在恒温恒压条件下用自由焓 (G) 判别化学反应的方向和限度。

在各种物理化学变化中总是伴随着能量的变化。如化学能转换为热能或热能转换为化学能、电能转换为化学能或化学能转换为电能等。热力学是研究自然界各种形式的能量间相互转化与传递规律的一门科学。

热力学分物理热力学、工程热力学、化学热力学。将热力学原理应用于化学领域就是化学热力学。它的主要任务就是研究化学变化的能量转换、反应方向和限度。

热力学由三个定律组成。从第一定律可以得到有关伴随化学变化的热的知识，例如，盖斯定律就是由热力学第一定律导出的结论。从第二定律可以知悉化学变化自发地向哪一个方向进行以及进行的限度，例如，判断某化学反应由反应物到生成物能否自动地进行，进行的程度如何。从第三定律可以计算任意温度下熵的绝对值。其中最直接适用于我们经验的是第一定律——宇宙能量守恒和第二定律——宇宙熵增加。

热力学是经过长期反复实践由大量宏观现象归纳、总结出

来的一种宏观理论。由它的基本定律所推演出的结果，具有高度的可信性和普遍性，但它不是从物质的微观结构出发，因此，涉及微观结构的化学问题，如反应速度和反应历程不能作出具体的解答。

§1-1 基本概念

以下几个基本概念是热力学学习中经常用到的，对其含义必须有准确了解。

一. 体系与环境

体系是指在总体中作为我们研究对象的部分。例如，当我们只研究烧杯中的食盐水溶液时，食盐水溶液就是体系，包括烧杯在内的其余部分称环境。有时，也可以把食盐水溶液和烧杯一起作为体系，除此以外的就是环境。总之，体系是根据研究需要来选择的。而体系以外的事物，就是作为环境。

根据和环境联系的不同情况，体系可分成三种：

敞开体系，和环境既有物质又有能量变换的体系。

孤立体系，和环境既无物质又无能量交换的体系。

封闭体系，和环境有能量交换而无物质交换的体系。

二. 过程和途径

当体系和环境间发生物质和能量交换时，体系的状态就会

发生变化，这种变化称为过程。途径则是指在相同始态和终态之间实现某种变化的具体方式。

由于进行过程的条件不同，便有多种不同的过程，如：

恒温过程——温度保持不变的过程。

恒压过程——压力保持不变的过程。

恒容过程——体积保持不变的过程。

绝热过程——体系和环境间没有热交换过程。

三、状态与状态函数

某一体系的状态是通过某些化学性质（化学成分）和物理性质（温度、压力、体积、质量、密度、浓度等）去表征的，这一类规定体系状态的性质称为状态性质。当这些性质都具有确定数值时，我们说体系处于一定状态；当其中某些性质发生改变时，我们说体系的状态改变了。

状态性质分为两类，一类是容量性质，这是指那些与体系中物质的数量成正比的性质，如体积、质量。容量性质具有加和性，如一瓶气体的体积是瓶中各部分气体体积的总和。另一类是强度性质，这是指那些与体系中物质的数量无关的性质，如温度、压力等。强度性质没有加和性，如一瓶气体的温度或压力的数值和瓶内任何部分气体的温度和压力的数值是相同的。

同一体系的各性质之间是互相关联、互相制约的，例如理想气体的某一状态，可以具有压力（ P ）、体积（ V ）、温度（ T ）、摩尔数（ n ）等几种状态性质，但这些性质之间存在着由理想气体状态方程式所反映的相互依赖关系（在热力学中应用理想气体的概念可使复杂的问题简单化。根据气体分子运动论，理想气体状态方程式成立的基本条件是气体分子间没有引力和斥力的作用）：

$$PV = nRT$$

所以，要确定该体系的状态并不需要知道全部四个状态性质 (P 、 V 、 n 、 T)，而只需要知道其中三个就可以了，而在摩尔数固定的情况下，则只需知道二个。例如，对于1摩尔理想气体来说，知道 P 、 T ，则 V 就完全确定，如在 0°C ，1大气压下，其体积必为 22.4 升。在这里，我们把体积选作被讨论的状态性质，其数值依赖于另两个状态性质压力和温度，若把这种相互关系用函数和独立变数的形式表示出来就是：

$$V = f(P, T)$$

因此，我们又常常将象 V 这样的依赖于其他变数的状态性质称为状态函数，而把 P 、 T 这类作为独立变数的状态性质称为状态变数。当然，如果讨论的角度不同，我们也可以把压力表示成为体积和温度的函数： $P = f(V, T)$ ，这时压力就成了状态函数，体积、温度就是状态变数了。可见，对于同一对象，我们一共有三个称呼：状态性质、状态函数和状态变数，随讨论的情况不同而采用。通常都把最易测定的性质作为独立变数，而把其它性质表示成为这些独立变数的函数。

状态函数的一个重要特点就是其数值只取决于体系当时所处的状态，而与体系在此之前所经过的历程无关。例如1摩尔理想气体在 0°C ，1大气压下的体积为 22.4 升，这完全是由该体系当时所处的状态决定的，而和体系在此之前是否曾经受到冷却、加热、或压缩、膨胀等历程无关，无论体系曾经受过什么变化，只要它恢复到 0°C ，1大气压的状态，则其体积就必然是 22.4 升，而不可能是别的数值。

正因为状态函数的数值只决定于体系所处的状态，所以当体系由一种状态变化到另一种状态时，状态函数的数值改变就

只决定于体系的始态和终态，而与实现这一变化的具体途径无关。

例如，在一个大气压下，把水从 10°C 加热到 20°C ，发生了温度变化 ($\Delta t = 10^{\circ}\text{C}$)。另外一种方法也是在一个大气压下，先把水升温到 90°C ，而后再冷却到 20°C 。尽管这中间过程与第一次有所不同，但最后结果仍为 20°C ，其温差与第一次同为 10°C 。这说明了，只要体系状态一定了，其温度就一定了。不管这个状态是如何得到的。所以，以上两种方法得到的温差 $\Delta T = T_2 - T_1 = 20^{\circ}\text{C} - 10^{\circ}\text{C} = 10^{\circ}\text{C}$ 。

状态函数也可以用爬山的例子来说明，即从山脚下某一点向山顶攀登，尽管所走的山路各不相同，但此攀登的高度都相同的，都是山顶的海拔与山脚海拔之差。

化学热力学所讨论的化学反应由初态向终态变化而最终达到的化学平衡状态，不涉及状态的变化是如何进行的问题，因此，状态函数的这一特性给计算过程带来了很大的方便：只要将体系终态某函数值减去始态时该函数值，便可求得该状态函数的变化值。例如物质的内能 U （在下节介绍）就是一个状态函数，其变化值 ΔU 为

$$\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$$

除了上述 T 、 P 、 V 为常见的状态函数外， U （内能）、 H （焓）、 S （熵）、 G （自由焓）等都是重要的状态函数，化学热力学主要就是研究这些状态函数的变化，从而得到种种有用的结论。

四、自动过程（自发过程）

体系不需要任何外力，在一定条件下，自动地由一种状态

转变到另一种状态的过程就叫自动过程或自发过程。例如，高山上的水可以自动地流向山谷；电流可以自动地从高电位流向低电位；有些物质混合后，在一定条件下反应一经开始，不需外加能量就能自发进行下去，如盐酸与氢氧化钠在一起，可以自动地进行反应生成氯化钠与水。有的化学反应在常温下不能自动地进行，而当条件改变时，它仍然可以自动进行。如碳酸钙在常温下不能自动分解，当加热到 900°C 左右，分解反应即可自动地进行。

应当指出，非自发并不等于不能发生，例如常温下水不能自动分解为氢和氧，但如果把水进行电解，这个分解反应就能发生，不过这就要对这个体系做功。

§1-2 能量守恒与转化

世界上没有不运动的物质，也不会有无物质的运动。物质总是同运动联系着的。现代科学是把物质的运动与物质的能量相提并论，作为一个统一体的。物质具有各种不同的运动形式，因而就具有各种不同能量形式：化学运动——化学能；电运动——电能；机械运动——机械能；等等。

一、能量的传递方式——热和功

随着物质运动形式的变化，总是伴随着能量的转换或传递。热是能量传递的最常见的形式。例如煤燃烧时要放热，而碳酸钙分解时要吸热。在化学热力学中，热用符号 Q 表示，并规定体系吸热为正值，放热为负值。

化学反应经常在恒压或恒容的条件下进行。如果在恒压下进行,反应所吸收的热或放出的热叫做恒压反应热,以 Q_p 表示;如果在恒容下进行,反应所吸收的热或放出的热叫做恒容反应热,以 Q_v 表示。由于一般化学反应往往在常压下进行,因此,恒压反应热的应用较为普遍。 Q_p 常简写作 Q 。

化学热力学把除了热以外其他各种被传递的能量都叫做功,功的种类繁多,使气体发生膨胀或压缩,就做了体积功;用力使薄膜面积扩大,就做了表面功;电池在电动势的作用下输送了电荷,就做了电功。在一般条件下进行的化学反应,只做了体积功,而无表面功,电荷等非体积功。热力学中用符号 ω 表示体积功;用符号 ω' 表示非体积功,并规定体系对环境做功为正,环境对体系做功为负。

热和功不是状态函数,其变化量与变化途径有关。

二、能量转换与能量守恒定律

一个体系在某种状态时具有一定的内能 U ,内能是体系的总能量中,除了整个体系的动能和位能以外的能量。在化学热力学中,通常研究的是静止体系,并假定没有外界力场存在,因此,可以把内能当作总能量。内能包括体系内各种物质的分子移动动能、分子间势能、分子转动动能,分子振动能、电子运动能、核能等。体系的内能可以转化为热而放出,也可以转化为功;化学反应中吸收的热量可转化为体系的内能或同时还作某种功。这就是能量的转换。但是不管怎样转换,能量的总和是保持不变的。即总是服从能量守恒定律,这就是热力学第一定律。

设某一孤立体系处于状态I时内能为 U_1 ,我们给这个体系一定的热量 Q ,而体系对环境作了一定的功 ω ,此时体系

变到状态 II，内能也变为 U_2 ，根据能量守恒定律，可知：

$$U_2 = U_1 + q - w$$

$$\Delta U_{\text{体系}} = U_2 - U_1 = q - w \quad (1-1)$$

(1-1) 式为热力学第一定律的数学表达式。下面的例题有助于我们理解这个定律。

例 1 如果内能为 U_1 的某体系，供给 600 千焦的热，而此体系对环境作了 450 千焦的功，求：(1) 此体系的内能变化是多少？(2) 体系的新内能 U_2 是多少？

解：(1) 此体系的内能变化

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{体系}} &= q - w = 600 - 450 \\ &= 150 \text{ 千焦.} \end{aligned}$$

(2) 体系的新内能 U_2

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= \Delta U_{\text{体系}} = 150 \text{ 千焦.} \\ U_2 &= U_1 + 150 \text{ 千焦.} \end{aligned}$$

例 2，如果我们从例 1 内能为 U_1 的体系开始，向体系加入 1000 千焦热，它对环境作了 850 千焦的功，求在这个新能量状态下体系内能 U_2 有多大？

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad \Delta U_{\text{体系}} &= q - w = 1000 - 850 \\ &= 150 \text{ 千焦.} \end{aligned}$$

$$U_2 - U_1 = \Delta U_{\text{体系}} = 150 \text{ 千焦.}$$

$$U_2 = U_1 + 150 \text{ 千焦.}$$

由此可见，虽然在两个例子中 q 和 w 都改变了，但 $\Delta U_{\text{体系}}$

却没有变化。因此，体系的新的内能状态 U_2 必然相同。所以体系的最终状态是相同的。

例3. 现仍从与前例相同的内能为 U_1 的体系开始，假设向体系加入 100 千焦的热，并对体系作了 50 千焦的功，求在此状态下体系的内能是多少？

解：此时是对体系做功，而不是对环境做功，因此，这功的符号应为负。即 w 的值是 -50 千焦。

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{体系}} &= U_2 - U_1 = q - w = 100 - (-50) \\ &= 150 \text{ 千焦.}\end{aligned}$$

$$U_2 = U_1 + 150 \text{ 千焦.}$$

这时，体系的最终状态再一次和例1、例2的结果相同，但是，从内能为 U_1 的最初状态到达最终状态 U_2 ，所经过的途径是完全不同的。由此我们可以得出结论：体系的内能变化 $\Delta U_{\text{体系}}$ 只与体系的起始状态和终止状态有关，而与所经过的途径无关。

三、焓

热力学是与过程有关的物理量，在进行计标时，应首先弄清楚过程进行的条件。

如果是恒温恒容过程，只做体积功 ($P\Delta V$)，根据(1-1)式，则得：

$$\Delta U = q_v \quad (1-2)$$

式中 q_v 是恒温恒容条件下体系和环境交换的热。

如果是恒温恒压过程，只做体积功 ($P\Delta V$)，根据(1-1)式，则得

$$\Delta U + P\Delta V = q_p \quad (1-3)$$

化学热力学定义 $U + pV$ 为焓 (H)，即

$$H = U + pV \quad (1-4)$$

因为 U 、 p 、 V 都是状态函数，所以 H 也仍然是状态函数。
若用 H 来表示 (1-3) 式，则得：

$$\Delta H = q_p \quad (1-5)$$

如 (1-2) 和 (1-5) 式所示，一般不是状态函数变化的热，在恒容或恒压条件下等于状态函数的变化 ΔU 或 ΔH ，这一点是很重要的。

q_p 与 q_v 的关系

根据焓的定义： $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

对于在恒温下的理想气体来说

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\text{即} \quad q_p = q_v + \Delta nRT \quad (1-6)$$

(1-6) 式中， Δn 表示体系变化前后气体的摩尔数增量，如果一个过程中 $\Delta n = 0$ ，或根本没有气体参与的反应，如液体反应等，则增量 $\Delta(pV)$ 很小，这时过程的焓增量就等于内能的增量。即

$$\Delta H = \Delta U$$

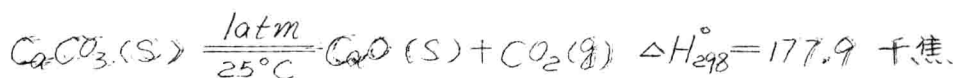
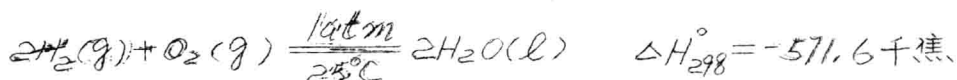
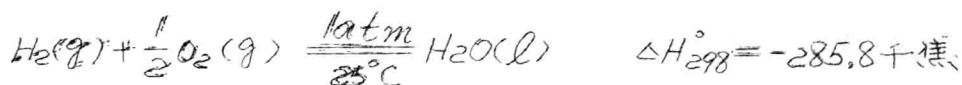
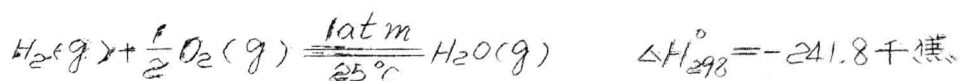
$$q_p = q_v$$

四、热化学

1. 反应的热效应与热化学方程式

化学反应中经常伴随着放热或吸热现象，统称为化学反应的热效应。研究热效应的一个化学上的分支称为热化学。

为什么化学反应总有放热或吸热现象呢？这是因为反应物和生成物各处于一定状态，具有不同的能量。若生成物的总能量小于反应物的总能量，反应过程中就会放热；反之，则吸热。显然反应的热效应（又称反应热）不仅决定于反应物及生成物的性质，而且同反应物及生成物的聚集状态、物质的变化量有关，还与反应时的温度、总压力等条件有关。因此，在一个完整的热化学方程式中，除了配平系数外，还应注明物态、温度、压力。反应热的数值还必须与各物质的系数、状态一致。例如：



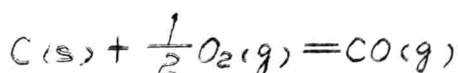
应当注意：

（1）热化学方程式中的系数通常表示摩尔数而不是分子数，因此可以不是整数。

（2）热化学方程式并不表明反应完成的程度，它只表明，如果反应中变化的数量按照化学方程式的系数所表示的那样，则该反应的热效应就为多少。例如上述第二节反应式，表明在 1 大气压和 25°C 下，如果 1 摩尔 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\frac{1}{2}$ 摩尔 $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1 摩尔 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，就会放出 285.8 千焦的热量。

2. 盖斯定律

不少反应的热效应可由实验测出,但有些反应的热效应很难用实验方法测定。例如,在煤气生产过程中,



的反应热效应故是很难用实验方法测定的,因为由单质碳与氧不能直接生成纯粹的一氧化碳,在反应中避免不了生成 CO_2 的副反应发生。用什么方法可以求得该反应的反应热呢?

在化学反应中,可以通过不同途径由反应物获得生成物。

1840年盖斯从分析热效应的测定结果,总结出一条重要定律,反应的热效应只与物质的始态和终态(包括温度、总压力、反应物和生成物的另及聚集状态等)有关,而与变化的途径无关。这一定律叫做盖斯定律。

根据盖斯定律,可以用下列方法间接求出生成 CO 的反应热。

碳完全燃烧生成 CO_2 有两个途径,如图1-1中的(1)和(2)+(3)。

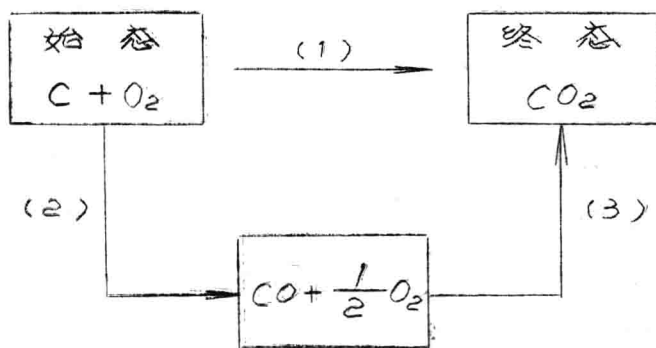


图1-1 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 反应热的计标