

物理化学及膠体化学

下 册

張江树等編

高等教育出版社



物理化学及胶体化学

下 册

張江樹等編

3142-30

高等教育出版社

本書是按照前高等教育部 1955 年审定的高等工业学校 化工专业用物理化学及胶体化学教学大纲编写的。

全書共十九章,分上、下两册出版。下册包括第十章至第十九章及附录。本書能較好地貫徹科学系統性,也恰当地反映了新的成就,取材基本上符合化工专业的需要。

本書除可供高等工业学校化工类各專業作为試用教材外,也可供綜合大学化学系、高等学校其他有关專業以及化学工业各部門的科学技术人員参考。

本書由华东化工学院陈之燾、張潤庠、陈学讓、陆兆鏐等編写,吳树森彙編各章的習題。全書由張江树負責总校閱。

物理化学及胶体化学

下 册

張江树等編

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺 7 号

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 054 号)

京華印書局印刷 新华書店發行

統一書号 13010·660 开本 850×1168 1/32 印張 10⁵/16

字數 254,000 印數 0001—4,000 定價 (6) 半 1.10

1959 年 9 月第 1 版 1959 年 9 月北京第 1 次印刷

下册目录

第十章 相律和多相平衡	299
10-1. 相律	299
10-2. 單元系統	301
凝結系統的相平衡	303
10-3. 热分析	303
10-4. 二元系統的最簡單熔度圖	304
10-5. 形成穩定化合物的系統	307
10-6. 形成不穩定化合物的系統	308
10-7. 液態互溶、固態亦互溶的系統	310
10-8. 固態有限互溶的系統	313
10-9. 固態有限互溶, 并具有不相合熔点的系統	313
10-10. 液相部分互溶固相不互溶的系統	315
10-11. 复杂相圖	315
三元系統	316
10-12. 三元系統的圖解表示法	316
10-13. 三种液体的溶解度圖	318
10-14. 两种同离子盐的水溶液的等溫圖	321
10-15. 晶形水化物	323
10-16. 重盐	323
10-17. 三元最低共熔点	324
10-18. 分配定律和萃取	326
第十一章 电解質溶液	331
11-1. 电离學說	331
11-2. 电解質的离解与溶剂化作用	333
11-3. 弱电解質溶液的性質	335
11-4. 强电解質	337
11-5. 离子的活度及活度系数	338
11-6. 溶解度积	340
11-7. 水的离子积, 氫离子濃度	342
11-8. 盐的水解	343
11-9. 电解質溶液的导电机构	345
11-10. 迁移数	348

11-11. 溶液的电导	350
11-12. 电导和离子的运动速度	353
11-13. 电导测定的应用	357
第十二章 自發电池的电动势及电解	361
12-1. 化学变化和电池	361
12-2. 自發电池的热力学	362
12-3. 电动势的测定方法	364
12-4. 电动势發生的机构	366
12-5. 电極位和电动势	367
12-6. 氢电極和甘汞电極	372
12-7. 濃差电池	374
12-8. 液体接界电位	375
12-9. 电动势測定的应用	377
12-10. 电解与極化	380
12-11. 超电压	382
12-12. 电解时的电極反应	385
12-13. 極譜分析	387
12-14. 金屬的鈍性	388
12-15. 金屬的腐蝕	390
第十三章 化学动力学	393
13-1. 緒論	393
13-2. 反应速度, 反应級数和反应分子数	394
13-3. 反应速度常数或反应比速	395
13-4. 一級反应	396
13-5. 二級反应	400
13-6. 三級反应	402
13-7. 反应級数的測定	403
13-8. 可逆反应	405
13-9. 連串反应	406
13-10. 平行反应	408
13-11. 溫度对反应速度的影响	409
13-12. 分子間碰撞頻率	411
13-13. 气体反应的碰撞理論—双分子反应	413
13-14. 一級反应的碰撞理論	416
13-15. 位能面和活化状态	417
13-16. 絕對反应速度理論(过渡状态理論)	419
13-17. 溶液中的反应	420
13-18. 离子反应(原盐效应)	423

13-19. 鏈鎖反应	425
13-20. 支鏈鎖反应—爆炸反应	426
13-21. 催化作用	429
13-22. 催化剂的作用	430
13-23. 多相催化作用	431
13-24. 均相催化	432
13-25. 多相反应	434
13-26. 固体表面上的气体反应	435
13-27. 混合催化剂和增效催化剂	439
13-28. 多相催化作用的理論	440
13-29. 催化剂的中毒及負催化剂	441
13-30. 多相催化作用在工业上的应用	442
13-31. 固体和液体的反应速度理論—扩散理論(費克定律)	443
13-32. 極微小液滴上的饱和蒸气压	446
13-33. A. 微小晶体的熔化温度	447
B. 分散度对于溶解度的影响	448
13-34. 介安定状态和新相的生成	449
光化学	451
13-35. 爱因斯坦光化当量定律	451
13-36. 感光作用	454
13-37. 光化平衡	455
13-38. 照相术	456

第十四章 胶体化学引論 461

14-1. 結論和發展簡史	461
14-2. 胶体系統的基本性質	464
14-3. 胶体系統的分类	466
14-4. 胶体化学的内容	470
14-5. 胶体系統的制备	471
14-6. 分散法	472
14-7. 凝聚法	474
14-8. 电弧法(电分散法)	478
14-9. 胶体溶液的淨化法	480

第十五章 表面現象 484

15-1. 表面能	484
15-2. 表面張力与潤湿現象	486
15-3. 溶液的表面現象	488
15-4. 表面現象的类别	491
15-5. 吉布斯方程式	492

15-6. 固体表面的吸附作用	493
15-7. 吸附的本性	497
15-8. 温度和吸附物的种类对吸附作用的影响	499
15-9. 毛细管凝結現象	500
15-10. 吸附的实际应用	501
第十六章 分散系統的运动、电学和光学性質	503
16-1. 布朗运动	503
16-2. 渗透压	506
16-3. 胶体的扩散	508
16-4. 沉积(沉降)和沉积平衡	511
16-5. 电泳和电渗	516
16-6. 双电層与动电現象	520
16-7. 胶体粒子的結構	525
16-8. 丁达尔效应和它的意义	529
16-9. 超显微鏡与粒子大小的測定	531
16-10. 乳光度的測定	535
16-11. 光的吸收与色	536
16-12. 胶体粒子的形状与电子显微鏡	538
第十七章 憎液溶胶的聚結不穩定性和凝結	541
17-1. 概說	541
17-2. 憎液系統因電解質而起的凝結	542
17-3. 混合電解質的凝結作用	545
17-4. 凝結的其他因素	547
17-5. 凝結过程的动力学	549
17-6. 触变作用	552
17-7. 溶胶的保护作用与敏化作用	553
第十八章 高分子化合物和流变性	556
18-1. 概說	556
18-2. 高分子化合物的重要特性	557
18-3. 盐析	562
18-4. 胶凝作用	564
18-5. 冻胶的分类和膨胀	567
18-6. 冻胶的結合液体和脫水收縮	572
18-7. 流变性概說	575
18-8. 測定粘度的方法	576
18-9. 物質的各种粘度	576
18-10. 結構粘度	580
18-11. 胶体系統的粘度与其內部結構的关系	583

18-12. 各种系統的不同流型	588
18-13. 关于胶体系統流变性的一些其他問題	591
第十九章 乳状液、泡沫、悬浮体、气溶胶及固溶胶	594
19-1. 乳状液	594
19-2. 泡沫	599
19-3. 悬浮体	603
19-4. 气溶胶	607
19-5. 固溶胶	613
附录	616
人名对照表	616
参考書目	619

第十章 相律和多相平衡

10-1. 相律

研究处于平衡状态下的系统的定律称为相平衡定律。其数学形式如下：

$$C = K - \Phi + n$$

式中 Φ 为相的数目； K 为最少成分，简称成分的数目； C 为自由度的数目； n 表示外界因素，如温度、压力、电力场、磁力场、重力场等对系统中各成分的性质能产生影响者。

若系统仅受到温度与压力的影响，则变为下式：

$$C = K - \Phi + 2$$

在恒压时(或恒温时)则

$$C = K - \Phi + 1$$

此式应用于凝聚系统的相平衡。

相律表示系统的成分数目增加，则自由度数目也增加；但相数增加，自由度数目却减少。

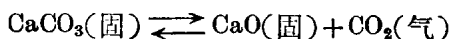
相：系统中具有同样物理性质和化学性质与数量无关的任何均匀部分称为相。相与相之间有在指定状况下不可取消的界面分开。例如液态水是单相，但冰，液态水和水蒸气的系统三相，二块固体 CaCO_3 还是一相。

成分：表示平衡系统每一个相的组成所需要的最少数目的独立物质称为独立成分，简称成分。在一个系统内，可以选择任意独立的物质作为成分，但是成分的数目是一定的。条件不同时，同样的系统可有不同的成分数目，如果各物质互不作用，而各相的组成

又不同，則成分的數目就等於各相組成物質的數目。如果系統中 n 個物質發生了化學作用並建立了化學平衡，則只有 $(n-1)$ 個物質是獨立成分。在原来的系統中可能沒有某種物質，但其他物質間發生化學反應產生這種物質，因此它就不是獨立成分。

例如冰，水和水蒸氣呈平衡的系統，三相中的物質都可用 H_2O 表示，因此成分數目是 1。

例如下列平衡



這是三相系統，獨立成分數目為 2。若取 CaO 和 CO_2 為獨立成分，則 $CaCO_3$ 固相可用 $xCaO + xCO_2 \longrightarrow xCaCO_3$ 表示， CaO 相可用 $yCaO + 0 CO_2$ 表示，而 CO_2 氣相則用 $0 CaO + zCO_2$ 表示之。同樣這三相的組成可取 $CaCO_3$ 和 CaO ，或 $CaCO_3$ 和 CO_2 為獨立成分，不管取那兩種物質作為獨立成分，它們的數目最少是 2。取任何那一種物質作為獨立成分就不夠表示三個相的組成，取三種物質作為獨立成分，則有一種物質不是獨立的。

$NH_4Cl(\text{固})$ ， $NH_3(\text{氣})$ 和 $HCl(\text{氣})$ 的系統，溫度較高時，發生下列反應



成分數目為 2。因為取任何兩種物質作為獨立成分，第三種物質可用加減法表示之。但若使 $NH_3(\text{氣})$ 和 $HCl(\text{氣})$ 的克分子數的比例為 1:1，沒有剩余的 NH_3 或 HCl ，則在氣相內兩種氣體可看作是 NH_4Cl ，因此成分數目變為 1。這是與上例不同之處。

自由度：是平衡系統中的可變因素，如溫度、壓力或濃度等均可作自由度。這些因素中可以有限度地任意改變而不使舊相消失或新相產生的數目稱為自由度数。自由度数等於零的系統，稱為無變量系統，自由度等於 1，稱為單變量系統；自由度等於 2，稱為雙變量系統等等。

相律的推导: 若平衡系統有 Φ 个相, 每一相內含 K 个独立成分, 則只要指出 $(K-1)$ 个成分的百分含量, 就能够表示該相的濃度; 因此, 用 $\Phi(K-1)$ 个数据就可以确定系統中所有 Φ 个相的濃度。又因整个系統处于平衡状态, 各相的溫度和压力应相同, 所以另外再加溫度和压力两个因素, 即要 $[\Phi(K-1)+2]$ 变数就可以把系統确定了。但这些变数并不是彼此独立的, 在平衡时, 每一成分在各相間的分配應該滿足平衡条件, 即它在所有各相中的化学位都应该相等, 或

$$\mu_1(a) = \mu_1(b), \mu_1(a) = \mu_1(c), \mu_1(a) = \mu_1(d), \dots \mu_1(a) = \mu_1(\Phi)$$

$$\mu_2(a) = \mu_2(b), \mu_2(a) = \mu_2(c), \mu_2(a) = \mu_2(d), \dots \mu_2(a) = \mu_2(\Phi)$$

.....

$$\mu_k(a) = \mu_k(b), \mu_k(a) = \mu_k(c), \mu_k(a) = \mu_k(d), \dots \mu_k(a) = \mu_k(\Phi)$$

式中 $1, 2, 3 \dots K$ 表示成分, $a, b, c, d \dots \Phi$ 表明相。因此可写出 $(\Phi-1)K$ 个方程式, 这样, 确定系統状态的独立变数减少了 $(\Phi-1)K$ 个, 所以真正独立可变的数目(C)或自由度数目为

$$C = [\Phi(K-1)+2] - K(\Phi-1)$$

$$\text{或} \quad C = K - \Phi + 2 \quad (10.1)$$

假如某相內不含某一成分, 則濃度的变数也相应地减少, 同时化学位相等的方程式也减少, 結果, 自由度並沒有改变, 所以相律仍可应用。

10-2. 單元系統

現在把單元系統水作为例子來說明相律。此处式(10.1)变为 $C = 3 - \Phi$, 自由度数目不可能是負值, 所以同时处于平衡状态的相不能多于三个。按照相的数目, 系統可分为三类: 單相系統($C=2$), 二相系統($C=1$), 三相系統($C=0$)。

圖(10-1)表示压力不太大时水的状态圖。曲綫 OC 代表液态

水的飽和蒸气压随溫度而增加的关系，曲綫 OA 代表冰的飽和蒸气压随溫度而增加的关系，曲綫 OB 代表水的冰点随压力增加

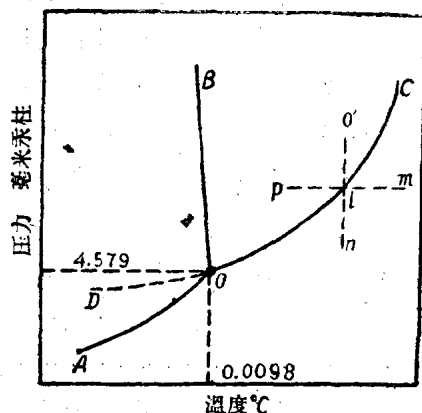


圖 10-1. 水的状态圖。

而降低的关系。这些曲綫把圖形分成三个部分，每一部分代表水的一种聚集状态(水蒸气，水或冰)， AOC 以下的面积代表水蒸气； OBC 面积代表水； AOB 面积代表冰。这些曲綫本身代表两相間的平衡， O 点代表三相同时呈平衡的条件，称为三相点。坐标为 $p=4.579$ 毫米汞柱， $t=0.0098^{\circ}\text{C}$ 。

單元單相系統有两个自由度，在状态圖內的面表示了此种性質，我們可以同时有限度的自由改变溫度和压力而不致有新相产生。在曲綫上表示两相共存，自由度为 1，我們只能有限度地任意改变溫度或压力，才不会使相数减少。例如，改变溫度(或压力)时，要使两相共存，压力(或溫度)完全由曲綫决定，不能由我們指定。如水和蒸气呈平衡的系統，压力維持恒定，升高溫度，則液态水完全蒸發为蒸气，如圖上 lm 之变化，在 m 点只有蒸气存在。若溫度維持恒定，从 l 到 n 降低压力，水将完全变为蒸气，同样，溫度恒定增加压力(从 l 到 o')，或压力恒定降低溫度(从 l 到 p)，都使蒸气消失，只剩液体。在 OB 和 OC 綫上各点，也同样只有一个自由度。在 O 点上表示三相共存，自由度等于零，溫度和压力均为定值，不能任意改变，否則就有一相或二相消失。

OD 是 CO 綫的延長，代表过冷水的飽和蒸气压与溫度的关系。这是不稳定平衡。 OD 綫在 AO 之上，表示溫度在三相点以

下,液态水具有比冰較高的蒸气压。

OB 綫向 P 軸傾斜,表示冰的熔点随压力增加而降低。这是符合于平衡移动原理的,因为冰的比容較水的比容大。

凝聚系統的相平衡

10-3. 热分析

热分析是測定晶相与液相間平衡的最重要的方法。对于透明系統,在常溫时慢慢地升高或降低一定組成的溶液的溫度,可以观察晶体消失或晶体出現时的溫度。对于不透明系統或在高溫熔化的系統,应作時間对溫度的曲綫来推测系統內相的变化。当系統內不發生相变时,如把此系統均匀地冷却或加热,溫度是均匀变化的。例如取一塊預热过的銅,均匀地自然冷却,在一定時間的間隔內測定其溫度,并作溫度对時間的曲綫,則得到均匀下降的冷却曲綫。若冷却时發生相变化,則得到不同的冷却曲綫。如水的自然冷却,在 0°C 以上,水的溫度是均匀地下降,当到达 0°C 时(可以放一小塊冰避免过冷現象)水因凝固而放出的热量抵补了水冷却时所失去的热量,整个系統的溫度保持恒定,曲綫具有橫平段。只有全部水都結成冰后再繼續冷却,溫度才开始下降。因为水和冰的热容不同,所以溫度下降的速度也不同,这时曲綫的斜率也和水的冷却曲綫不同。凡是純粹物質,都有类似的曲綫。这种系統冷却时,溫度对時間的曲綫称为冷却曲綫;相反的在加热时所得的曲綫,則称为加热曲綫。

在研究系統 A 和 B 的熔度圖时,除測定純 A 和純 B 的冷却曲綫外,还要測定不同組成的熔化物的冷却曲綫(圖 10-2)。例如組成 N_1 的熔化物的冷却曲綫 I 共有三段,在溫度点 1 以上,溫度

是均匀下降的,到达点1时,晶体开始析出,同时放出热量,使温度改变得更慢些,因此曲线的斜度变小,当到达最低共熔温度时, A 和 B 同时结晶出来,温度保持恒定,产生了横平段,当熔化物完全凝結成固体后再繼續冷却,温度又均匀下降。其他組成的熔化物冷却曲线(II, III, IV)也具有类似的特征。低熔混合物 E 的结晶是在恒温时进行的,与純碎物質的结晶相类似,在最低共熔温度时具有横平綫段。利用这些曲线另作温度对組成圖(相圖)。这就是热分析的原理。

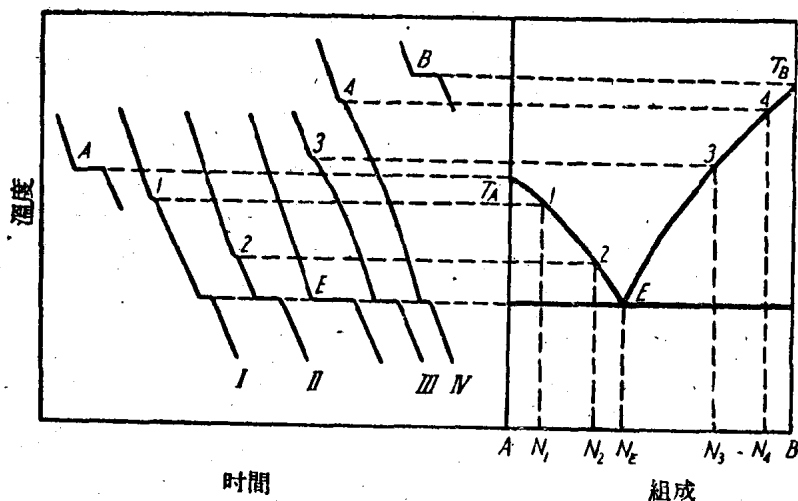


圖 10-2. 用冷却曲线作相度圖。

相圖的測定是極細致而繁重的工作。在金相学中,可以判断合金內部的結構,在水-盐系統,硅酸盐等方面,除研究它們的內部結構外,相圖还可以决定个别成分分离的最适宜方法。

10-4. 二元系統的最簡單相度圖

A 和 B 二元系統,液相完全互溶,固相不互溶的相度圖如圖 10-3。 a 点和 b 点代表純物質 A 和 B 的熔点(凝固点),成分 B 溶

解在 A 內所成的溶液, 具有比 A 点更低的开始結晶溫度, 溶液的濃度愈大, 开始結晶溫度就愈低(沿 aE 綫下降)。 aE 曲綫称为液相曲綫。同样成分 A 溶解在 B 內所成的溶液开始結晶溫度比 b 更低(沿 bE 綫下降)。曲綫 aE 和 bE 在最低共熔点 E 相交, 在 E 点, A 和 B 两种物質同时从溶液中結晶出来。其重量的比例, 与溶液的濃度相同, 故此时溶液的濃度固定不变。

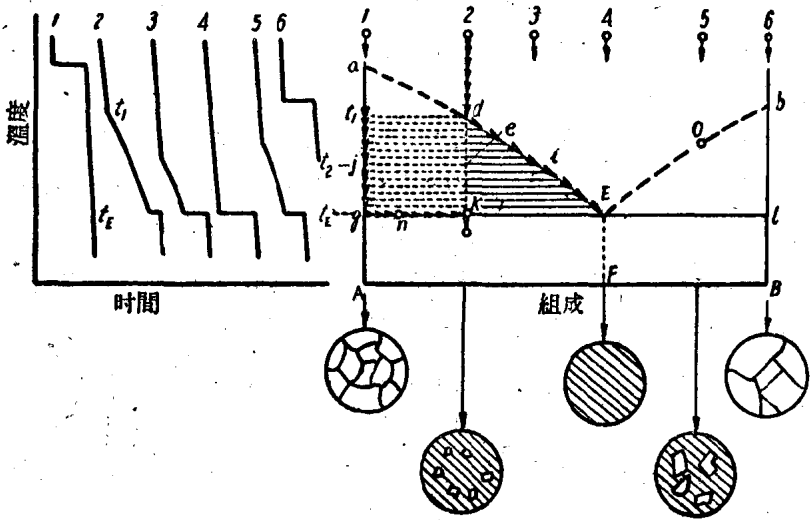


圖 10-3. 二元互溶系統的熔度圖和冷却曲綫。

熔度圖可分为四部分: aEb 以上是液相区域; gEl 以下是固相区域(晶体 A 和 B 的混合物); aEg 面积为晶体 A 与溶液呈平衡的区域; bEl 面积为晶体 B 与溶液呈平衡的区域。后两区域内的液相組成, 可用联結綫(等溫綫)与对应曲綫的交点决定之。

如所取熔化物的組成不同, 則开始結晶的溫度也不同, 但結晶的終止是在同一溫度, 与液态混合物的原始組成无关。这是因为最后一滴液体均在 E 点凝固。如果将不同組成的固态混合物加热, 在 t_E 开始熔化, 液相組成为 E 与混合物的原始組成无关, 但熔

化将在不同溫度終止。因此，熔化溫度与結晶溫度兩概念仅对純成分和低熔混合物而言，才是相同的。

茲以相律观点討論不同組成的液体冷却时所發生的变化。

点 1 当溫度高于 t_a 时，系統是單变量，溫度繼續降低，在 a 点有固相 A 析出，使系統变为无变量。因为凝聚系統結晶时，是在大气压下进行，压力不变，自由度变为 $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ ，这时結晶所放出的热量补偿了冷却时失去的热量，溫度就維持恒定不变。純物質 B (点 6) 的冷却过程(冷却曲綫 6)与上述情况相同。

点 2 当溫度高于 t_1 时，系統是双变量，必須固定溫度和組成才能确定此系統。溫度冷却到 t_1 时，物質 A 开始結晶(d 点)，放出凝固热使冷却变慢(曲綫 2)。随着結晶 A 的析出，熔化物含 B 就較多，因此凝固溫度連續沿 dE 綫下降。在任何溫度，固相与液相的数量比例由杠杆規則決定。例如在 t_2 时

$$\frac{\text{固相的量}}{\text{液相的量}} = \frac{ei}{je}$$

从圖上諸联結綫的綫段可以看出：溫度繼續降低时，这种比例是相应改变的。結晶开始时，系統变为單变量，溫度与液相組成由曲綫 dE 代表。因此如果固定了溫度，組成也就固定。反之，組成固定后，也只有唯一的平衡溫度。

溫度到达 t_E ，又有固相 B 析出，这时熔化物为 A 和 B 两种物質所飽和，系統变为无变量。液相組成为 E ，始終不变，而 A 和 B 两种物質以 E 点組成的比例析出。这种熔化物的凝固好象純物質一样。

总的來說，熔化物从 d 变到 K ，即溫度从 t_1 冷却到 t_E ，液相組成从 d 变到 E ，固相綫路为 A 軸上的下降綫。溫度維持在 t_E 不变，則液相組成 E 不变，而数量逐漸減少，固相組成沿 gK 方向移动。

当固相組成成为 n 时, 固、液相的数量之比为 $KE:nK$, 当最后一滴液体(組成仍为 E)干涸时, 固相組成和原始熔化物(K 点)的組成相同, 液相 E 完全消失后, 系統变为單变量, 故溫度又可下降。

因为在 d 点就有晶体 A 析出, 溫度从 t_1 下降到 t_E , 这时晶体逐漸長大, 而在 t_E 溫度維持不变的一段时间內, 有小晶体 A 和 B 析出, 所以在 $gEFA$ 区域内存在着較大顆粒的晶体 A , 还有小晶体 A 和 B 包圍着。

点 3 除下述差异外, 与熔化物 2 的冷却情况相类似: (1) 熔化物含 B 較多, 开始結晶溫度較低; (2) 最低共熔溫度停留時間較長。

点 4 两种物質(A 和 B)同时在 t_E 溫度凝固, 最低共熔溫度停留的时间最長, 冷却曲線上橫平段最長(曲線 4)。

点 5 这和点 2 的冷却情况相似, 不过最初在 o 点析出的晶体是 B 不是 A , 所以在 $ElBF$ 区域存在着大顆粒的晶体 B , 还有小晶体 A 和 B 包圍着。

10-5. 形成穩定化合物的系統

当两个純粹成分能起作用生成穩定化合物时, 溫度—組成圖就变为圖 10-4 的形式。所謂穩定化合物是指化合物熔化时, 固相和液相有相同的組成, 即此化合物無論在固态或液态时都能穩定存在而不分解, 因此我們称它为相合熔点的化合物。

圖 10-4 可看作是由两个低熔混合物的圖所构成, 一个是物質 A 与化合物的系統, 具有低熔混合物 E_1 。另一个是化合物与物質 B 的系統, 具有低熔混合物 E_2 , 垂綫 E_1C_1 的左边与垂綫 E_2C_2 的右边各种組成的系統的冷却情况与前节相同, 开始結晶时析出 A 或 B , 然后在 E_1 或 E_2 再析出化合物。在垂綫 E_1C_1 的右边(例如点 1)和垂綫 E_2C_2 的左边(例如点 3), 各种組成的熔化物冷却时,