

95085

中央人民政府高等教育部推薦

高等學校教材試用本

物理化學及膠體化學

上 冊

И. А. КАБЛУКОВ 等著

虞 宏 正 等 譯



商 務 印 書 館

95084

中央人民政府高等教育部推薦

高等學校教材試用本

物理化學及膠體化學

下 冊

И. А. КАБЛУКОВ 等著

虞 宏 正 等 譯



商 務 印 書 館



8137 號註冊證

書號 52121 B

定價 ¥13,500

343

5/2/46

T.1

95085

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本



物理化學及膠體化學

上 冊

И. А. 卡布路考夫等著
虞 宏 正 等 譯

商 務 印 書 館

95084

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本



物理化學及膠體化學

下 冊

И. А. 卡布路考夫等著
虞 宏 正 等 譯

商 務 印 書 館

本書係根據蘇聯農業出版社（Государственное издательство сельскохозяйственной литературы）出版的卡布路考夫（И. А. Каблукон）、加朋（Е. Н. Гапон）、格林迭爾（М. А. Гриндель）合著，加朋主編的“物理化學及膠體化學”（Физическая и коллоидная химия）1949年第四版（修訂版）譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等農業學校教科書。

本書分兩冊出版。上冊內容共十章，為物理化學部分。原書第三章（§ 1—25, 27），第四章，第五章（§ 1—19, 21—29），第六章（§ 1—8），第七章（§ 1—7, 9—11），第八章及第十章係卡布路考夫執筆；第一、二章，第三章（§ 26），第五章（§ 20, 30, 31），第六章（§ 20），第七章（§ 8）係加朋執筆；第六章（§ 9—19），第九章係格林迭爾執筆。

參加本書翻譯和校訂工作的有西北農學院虞宏正、石聲漢，西北俄專李萃麟，西北大學李軾、陳運生等同志。

物理化學及膠體化學

上 冊

虞宏正等譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一號

中國圖書發行公司 總經售

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

(52121A)

1953年9月初版 1954年1月再版

版面字數 188,000 印數 6,501—9,500

定價 ¥ 13,500

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

本書係根據蘇聯農業出版社 (Государственное издательство сельскохозяйственной литературы) 出版的卡布路考夫 (И. А. Каблук) 加朋 (Е. Н. Гапон) 格林迭爾 (М. А. Гриндель) 合著, 加朋主編的“物理化學及膠體化學” (Физическая и коллоидная химия) 1949 年第四版 (修訂版) 譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等農業學校教科書。

下冊內容共十章, 由第十二章起屬於膠體化學部分。原書第十一章 (§ 41, 42, 45), 第十二章, 第十四章, 第十五章 (§ 9), 第十七章, 第十八章 (§ 5), 第二十章係加朋執筆; 第十一章 (§ 1—40, 43, 44), 第十三章, 第十五章 (§ 1—8), 第十六章, 第十八章 (§ 1—4, 6—24), 第十九章係格林迭爾執筆。

參加本書翻譯和校訂工作者有西北農學院虞宏正、石聲漢, 西北俄專李萃麟, 西北大學李軾、陳運生等同志。

物理化學及膠體化學

下 冊

虞宏正等譯

★ 版權所有 ★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司 總經售

周順記印刷所印刷

(52121B)

1953 年 12 月初版 版面字數 197,000

印數 1—6,500 定價 ¥ 13,500

上海市書刊出版業營業許可證出 ○ 二五號

原 序

偉大的俄國學者米哈依爾·華西里約維奇·洛蒙諾索夫(1711—1765)是新的化學,尤其是物理化學的奠基人。洛蒙諾索夫不僅是偉大的化學家,而且還是物理學家,詩人,歷史學家。偉大的俄國詩人 A.C. 普式庚論到他時曾說:“洛蒙諾索夫是偉大的俄羅斯人。他創立了第一個大學。他,說得更合適一點,本身就是我們的第一個大學”。洛蒙諾索夫最重要的發現是:1748年7月16日(舊曆5日)洛蒙諾索夫給數學家歐拉的信中,首次明顯地闡述了物質不滅定律。其後,洛蒙諾索夫重複了波以耳的實驗並消除了他的錯誤。這一錯誤即在於波以耳稱量含有反應物的容器是在瓶口去鋸後作的,因此得到了容器重量的增加。而洛蒙諾索夫,則無論在實驗前,或實驗後,都是鋸封着稱量容器。

在1756年洛蒙諾索夫所作的報告中,他簡潔地表述了他由實驗所確定的物質不滅定律:“在熔封牢固的玻璃容器中作試驗,以討究金屬重量是否因純熟而增加。由於這些試驗發現了,光榮的羅伯特·波以耳的意見是不正確的,因為沒有外面空氣通過,則煅燒過的金屬重量保持着同一個數值”。其次,洛蒙諾索夫在1758年2月10日(舊曆1月30日),在科學院用拉丁文作報告:“關於物質的量與重的關係”,在其中也述說了自己的定律。最後,洛蒙諾索夫,在1760年9月17日(舊曆6日)用俄文所作的:“論物質的固性與液性”這一報告中,除了物質的不滅定律而外,並提供了能的(或者是力,像當時稱能一樣)不滅定律:“自然界內所發生的一切變化,都是這樣的一種情況,就是從一種物質中奪去若干東西,便有同樣多的東西,與另一物體合併。即在某一地方減少了若干物質,則在另一個地方也增加了若干……,這個普通的自然定

Apr 61

律，也可以引用到運動的定律上：因為物質用自己的力量，使另一物體運動，它本身失去多少力量，它就把多少力量傳給由於它而得到運動的另一物體”。

拉瓦錫在 1774 年發表了自己在封鋅的容器中燃燒金屬的試驗，並且得到了與洛蒙諾索夫同樣的結果。

所以自然界中兩個基本的規律：物質不滅定律和能不滅定律，發現的優先權屬於洛蒙諾索夫。

“物理化學”這一名詞，也是由洛蒙諾索夫提出的。舉出他的著作：“物理化學概論”，“真實的物理化學教程”等等，就足以證明了。下面有趣味的事實，可以證明，洛蒙諾索夫的觀念，遠超出專家範圍以外。A.C. 普式庚（全集，1949 年版，第十一卷）在“由莫斯科到彼得堡旅行記”一文中，全部的引證了洛蒙諾索夫在 1751—1756 年間的報告，在這個報告裏，洛蒙諾索夫逐年地報告了自己在化學，物理，歷史及人文科學方面的著作。在 1751 年，在化學方面應當指出的是：“發明了物理化學上某些新的儀器”。在 1752 年：“爲了對全部化學清楚的理解和簡潔的認識，口述給學生並解釋用拉丁文在物理化學中所作的序論。……”在 1756 年歸納出上述的物質不滅定律。

洛蒙諾索夫把物理化學的任務總括地敘述如下：“物理化學是一種科學，根據物理學的原理和實驗來說明，在複雜物體中，通過化學程序所發生現象的原因”。

其次，洛蒙諾索夫創建了氣體分子運動學說的基礎，研究了溶入鹽類後水的冰點降低等。洛蒙諾索夫主張在化學的研究方面，利用定量的方法和物理學。他爲了自己的研究，第一個組建了並利用了化學實驗室。

在國外文獻中通常認爲奧斯脫華特與范特——荷甫在萊比錫出版

刊登他們著作的“物理化學雜誌”的 1887 年，是物理化學創始的一年。這是不正確的。我們已經看出，洛蒙諾索夫是第一個物理化學家。而且俄國其他學者在 1887 年以前的著作就已表明了，他們所研究的物理化學問題，深刻到什麼程度。

H. H. 別契托夫(1826—1911) 於 1865 年，在自己的博士論文中，論述了質量作用定律的個別公式。他曾經研究了在各種不同的壓力下，氫對於銀、汞鹽溶液的作用。由這些試驗中，別契托夫得到結論：氫的這種作用，與它的壓力和金屬溶液的強度有關，或者換句話說，與還原物質的化學質量有關。隨後他又直接了當地說“氣體的作用，與壓力或質量成比例”。在這裏，別契托夫開始構成質量作用定律，要比甘德堡與萬格(1867)早兩年。就在這個著作中，別契托夫描述了用鋁從氧化物中還原鋇和鉀的作用。別契托夫的這一發現，在後來就導出鋁熱法。

從 1865 年起，別契托夫在哈爾科夫大學講授物理化學課程。當時在數理學院成立了物理化學系，在這一系裏，除講授化學外，同時，研究數學，力學及理論物理學。所以，在俄國物理化學首先獲得了普通教育的意義。

最後，我們指出，物理化學的第一個課本，是在 1876—1877 年在俄國由 H. H. 劉巴溫寫的；這部“物理化學”分兩冊出版。劉巴溫認為“物理化學，探求與元素機能及個別物質無關的化學現象的規律，因此，它研究過程的本身，而不研究參加在其中的物質”。這個課本內容，包含着至寫書時為止，在物理化學方面所積累的全部材料。

所以“物理化學”這一名詞，經由洛蒙諾索夫，別契托夫，劉巴溫，在 1887 年才傳入國外的文獻，而取得公認。

我們再來引證在 1887 年以前俄國學者在物理化學方面的一些成

績。

T.E. 洛維茨發現了炭吸附溶質的能力(1786), 研究了過飽和與過冷現象, 製得了結晶的醋酸(1889)和純乙醇(1796); B. B. 彼得洛夫發現了他在 1803 年描述的電弧; Г. Т. 傑斯確定了熱化學中熱的總和恆定的定律(1840), 這是能不滅定律的一個推論。1842 年他又確定了熱中和定律; Д. Н. 阿巴雪夫研究了非水溶液的生成熱(1868); Д. И. 門德列也夫(1863)提供了“絕對沸點”即後來稱為臨界溫度的定義。在 1869 年, Д. И. 門德列也夫發現了元素週期律; В. Ф. 阿列克塞也夫確定了液體相互的溶解度(1879—1885)及與相互溶解度的極限相當的臨界點; Д. И. 科諾瓦洛夫(1884)確定了溶液的沸騰定律。他闡述了液體溶液蒸餾的現象決定於溶液的蒸氣張力與其成分的關係這一原理。恆沸混合物與混合物蒸氣張力曲線的最高點和最低點相對應; А. 達尼列夫斯基(1862)利用新沉澱火棉膠的吸附從胰臟的胰酶分離澱粉酶, 這是色層分析法的初步。

最後, 我們可以提到在物理化學這一科學方面具領導地位的物理化學家的名字, 他們的活動是在 1887 年以後一個時期中。如: И. А. 卡布路考夫, Н. А. 門休特金, В. А. 奇斯卡可夫斯基, В. А. 普洛特尼科夫, Л. В. 匹薩爾熱夫斯基, Н. С. 庫爾納科夫, В. Ф. 路給寧, М. С. 茨粵特, И. Ф. 史列解爾, Н. А. 希洛夫, А. В. 拉科夫斯基等。

在現在, 偉大的斯大林時代, 在蘇聯, 有大批的物理化學家在工作着, 他們是偉大俄羅斯學者所有優良成績的承繼者和追隨者。

中央人民政府高等教育部推薦 高等學校教材試用本的說明

充分學習蘇聯的先進經驗，根據國家建設需要，設置專業，培養幹部，是全國高等學校院系調整後的一項重大工作。在我國高等學校裏，按照所設置的專業試用蘇聯教材，而不再使用以英美資產階級教育內容為基礎的教材，是進一步改革教學內容和提高教學質量的正確方向。

一九五二年九月二十四日人民日報社論已經指出：‘蘇聯各種專業的教學計劃和教材，基本上對我們是適用的。它是真正科學的和密切聯繫實際的。至於與中國實際結合的問題，則可在今後教學實踐中逐漸求得解決。’我們現在就是本着這種認識來組織人力，依照需要的緩急，有計劃地大量翻譯蘇聯高等學校的各科教材，並將繼續向全國推薦，作為現階段我國高等學校教材的試用本。

我們希望：使用這一試用本及今後由我們繼續推薦的每一種試用本的教師和同學們，特別是各有關教研組的同志們，在教學過程中，對譯本的內容和譯文廣泛地認真地提出修正意見，作為該書再版時的參考。我們並希望各有關教研組在此基礎上逐步加以改進，使能結合中國實際，最後能編出完全適合我國需要的新教材來。

中央人民政府高等教育部

上册目錄

原序

第一章 物質構造學說基礎 1

原子構造 電子 質子 正子 中子 其他基礎微粒 原子核 帶正荷的離子 中性原子 帶負電的原子 原子中的電子羣 原子價的電子學說

第二章 物質聚集狀態的理論 18

上 氣態的理論 18

理想氣體 理想氣體狀態 波以耳定律 蓋·呂薩克定律 理想氣體物態方程式,或克萊普郎方程式 氣體的濃度 道爾頓定律 分子運動學說 實在氣體 臨界現象

中 關於液態的理論 41

液態的基本特徵 液體的容積關係 液體表面張力 厄安史——蘭姆塞定律 奇司卡可夫司基法則 巴欽司基方程式與等張比容 液體的內部摩擦 液體的熱學性質 液體的分子運動學說

下 固體聚集狀態 58

固體的意義 結晶體的構造

第三章 熱力學基本定律 62

能,動能與位能 能不滅定律 體系能的表示 熱力學第一律 不作外功的氣體膨脹 在固定壓力下氣體的膨脹 氣體的等溫膨脹 氣體的絕熱膨脹 化學能,熱化學第一律 熱力學第二律 噶爾諾循環過程 克勞修斯——克萊普郎方程式

第四章 熱化學 87

熱化學發展史 熱化學測量單位 基爾希霍夫方程式 在定壓與定溫下的反應熱 呂·查德里——范特荷甫原則 水合熱 中和熱 生成熱 燃燒熱

熱力學第二律對熱化學的意義 98

最大功的原則 熵 化學反應時熵的變化 自由能減少法則 納恩斯特熱定理

第五章 稀溶液 115

溶液 溶液的蒸汽張力 溶液的冰點與沸點 阿累尼烏斯學說 門德列也夫水合學說

第六章 化學反應速度 141

何謂化學反應速度 速度常數 單分子反應 雙分子反應 當量物質間的

反應 非當量物質間的反應 作為單分子看的雙分子的反應 溫度對於反應速度的影響 催化作用 活化熱 活化能 溫度對於活化分子數的影響 連鎖反應 催化劑對於活化熱的影響 光合作用

第七章 化學平衡理論 160

質量作用定律 質量作用定律的動力學的推論 對於氣態單相體系的平衡, 質量作用定律熱力學的推論 離解現象的發現 氣體物質的離解 氨的合成

在均勻液體介質中的動態平衡 173

酯化作用 酯的生成反應研究 間接測定反應熱的方法

第八章 不均勻體系的平衡 179

相律 元的選擇 自由度的數目 不變系及單變系 雙變及三變系

固體的離解 184

碳酸鈣的離解 離解張力的突變

第九章 在電場中離子的運動 189

上 電解 189

伽伐尼的發現 法拉第的電解定律 電化當量 一克當量的電荷 電解的初級過程與次級過程 電解在技術上的應用

中 離子的遷移 195

離子的運動 遷移數 物質在溶液中的狀態 溶質和溶劑的相互作用

下 電導 199

對電流的阻力 溶液的電導 電導的度量 溶液的電導率 溶液的當量電導 無限稀釋時的當量電導 電解質溶液電導的阿累尼烏斯公式 科拉希定律 離子的遷移率 離子的絕對速度 離子速度的直接測定 電導與粘滯度的關係 用電導法測定離解度的阿累尼烏斯公式

在非水溶液中電解質的行為 217

卡布路考夫等的工作 電導的測定 水的電導 在實驗室與工廠中電導方法的利用

第十章 電解質溶液中的化學平衡 225

稀釋定律 225

離解度與稀釋的關係 稀釋定律的應用 鹽的水解 弱鹼強酸鹽的水解 強鹼弱酸鹽的水解 弱鹼弱酸鹽的水解 水解常數與酸鹼強度的相互關係 水解度 具有共同離子的強電解質對弱的酸及鹼離解度的影響 兩性電解質 溶度積

人名對照表 239

下 冊 目 錄

第十一章 電動勢..... 243

電能的獲得 用抵償法測定電動勢 電動勢發生的位置

電動勢發生的學說 247

原電池滲透學說 納恩斯特的基本公式 濃差電池 氣體電極電池 有不同濃度 c_1 與 c_2 的電解質所構成的濃差電池 濃差電池的應用由電池電動勢測定離子濃度 用測定電動勢的方法測定難溶物質的溶解度 水的離解常數的測定 氫值 C_H 與氫離子指標 pH

電極電位的測量 263

參比氫電極 參比甘汞電極 金屬與其鹽溶液間的電位數值的測定 原電池電動勢的計算 電池的電動勢及化學過程的最大功

氧化電池 270

氧化還原電池 氧化—還原電位 氫醌電極 第二種電極 氯離子濃度的測定 由各個電極配成電池的方法 毛管靜電計

電位滴定法 282

電位滴定法的原理 酸與鹼的電位滴定

pH 數值及其測定法..... 285

在生物學的過程中離子的作用。在農業、工業及醫學上 pH 的意義 測定技術的簡化及電測容器的改良 測定 pH 的電池 玻璃電極 緩衝混合液 使用指示劑測定 pH 的比色法 單色指示劑比色法 比色法誤差的來源 強電解質學說的基礎 各種方法測定的強電解質離解度的比較電解質對於難溶解鹽類溶解度的影響 稀釋定律的偏差 稀釋定律不能應用的原因 強電解質的活度

第十二章 吸附..... 312

吸附現象的特徵 在氣體與固體界面的吸附，耶格茂學說 氣體吸作用的動力學 液體與氣體界面的吸附—吉布斯方程式 在液體氣體界面吸附中單分子層的形成 液體與固體界面的吸附 硬度的吸附降低 電解質在固相上的吸附（極性的或離子的吸附）專屬性吸附，即決定電位離子的吸附 交換吸附 分子吸附 茨魯特的色層分析法

第十三章 膠態分散體系及其製備..... 354

分散體系的種類 物質的晶態與膠態 多級分散及其檢查 膠態分散體系的分類

膠態溶液的製備 360

膠態溶液製備方法的基本區分

上 分散法 360

機械分散 化學分散 膠溶	
下 凝聚法	362
電力法 分子態分散的物質的凝聚 過飽和的作成方法 氧化還原方法	
分解法 互換反應法 透析與電透析 超濾法	
第十四章 分散系的動力學性質	373
分散系的滲透壓力 沸點測高公式於懸垂微粒方面的應用 布朗運動	
漲落 沉降分析	
第十五章 膠態體系的光學特性	383
分散系中光的散射 法拉第一丁鐸爾效應 比色分析與比濁分析 超顯	
微鏡術 膠體微粒尺寸的測定 分級 電子超級顯微鏡	
第十六章 膠態體系的電學特性	397
膠粒的電荷 膠體電荷符號的測定 电泳的速度 膠粒電荷的大小 電	
滲 流動電位與沉降電位 動電勢 動電勢的測定	
第十七章 膠體溶液的理論	409
膠體溶液的微粒結構 膠體溶液理論的概述 矽酸的溶膠 氧化鋁的溶	
膠 憎液膠體的溶膠結構的一般見解 親液膠 蛋白質膠胞的結構 憎	
液膠與親液膠的粘性 憎液膠與親液膠	
第十八章 膠態體系狀態的轉變	446
聚集態不穩定度的概念 等電狀態 臨界電位 叔爾曼一哈代法則 轉	
變電荷,不規則過程 電解質混合物引起的凝結,離子對抗作用 在生理	
過程中的離子對抗作用 敏化 “保護”現象 膠體使膠體凝結 積習現	
象 凝結的速度 斯謨魯霍夫斯基的凝結學說 慢凝結 機械的凝結	
可逆膠體的凝結	471
可逆膠體的電荷 可逆膠體的凝塊 可逆膠體溶膠的凝結	
膠溶作用	476
被膠溶物質的狀態 膠溶劑 膠溶的種類 固相分量對膠溶效果的影响	
膠溶現象的應用	
第十九章 凝膠或凍膠	481
凍膠的分類	
膠凝	482
濃度,溫度及時間的影响 電解質對於膠凝的影响	
腫脹	484
組分與腫脹程度的關係 測量腫脹的方法 腫脹壓力 電解質對腫脹的	
影響 腫脹在生理及工業過程中的意義 凝膠的結構 觸變現象 脫液	
收縮,即離漿 滯後現象 在凝膠中的吸附 在凝膠中的擴散作用與反應	
第二十章 膠體溶液的滲透壓力	496
杜南平衡	

物理化學及膠體化學

第一章 物質構造學說基礎

原子構造

§ 1. 希臘文中原子(ατομ)這字的原義為“不可再分”;直到十九世紀末葉,原子都是用來表示用任何方法也不能再分成組份的物質的最微細的微粒。但是普勞烏特(Prout)早(1811)就提出過一個假定,認為所有元素的原子都是複雜的,而且都是由最輕的原子即氫原子構成。這假說出現時曾有一點明確的根據,即當時已知的多數元素的原子量恰為氫原子重量的整數倍。普勞烏特的假說,引起了大量研究工作,去精確地測定原子量。實驗所得材料卻與這假說矛盾,因為精確測定表明,大多數元素的原子量,不能用整數表示。為了彌補這困難,在以基礎物質質量表示原子量時,便引用了 $\frac{1}{2}$ 與 $\frac{1}{4}$ 的數值。

因此,普勞烏特的假說,在十九世紀中葉被揚棄了,直到相對論與同位元素學說問世後,它才以改變了的姿態重新出現。

海姆荷茨(Helmholtz)(1881)提出了原子的電的構造假說。根據法拉第(Faraday)的定律,海姆荷茨指出物質的原子構造假說,無可避免地要引伸到原子的電的構造假說。法拉第的定律可以表述如下:原子可以與一個基礎電荷(即一定分量的電),或與整數倍數的基礎電荷相結合。

海姆荷茨以電解的現象為基礎,作出了結論,認為有基礎電荷存