

高等学校教学用书

物理化学与 胶体化学

И. И. 密德魏傑夫 著

高等教育出版社

343

516/3022

K6

86416

高等学校教学用书



物理化学与胶体化学

И. И. 密德魏傑夫 著
刘 懋 濤 译

高等教育出版社



本書系根據蘇聯國立農業書籍出版社 (Государственное издательство сельскохозяйственной литературы) 出版的密德魏傑夫 (П. И. Медведев) 著“物理化學與膠體化學” (Физическая и коллоидная химия) 1954 年版譯出。原書經蘇聯文化部前高等教育署審定為農業大學教科書。

全書計分物理化學與膠體化學兩篇，共十七章。

物理化學與膠體化學

П. И. 密德魏傑夫著

劉懋濤譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四號)

京華印書局印刷 新華書店總經售

書號 13010·2 開本 850×1168 1/32 印張 9 2/16 字數 211,000

一九五六年四月北京第一版

一九五六年四月北京第一次印刷

印數 0001—7,000 定價 (8) ¥ 1.10

目 錄

原序

第一篇 物理化学

緒論	9
----	---

第一章 稀溶液

§ 1. 溶液的通性	17
§ 2. 水分子的結構及其与溶質相互作用的性質	18
§ 3. 溶液的蒸汽压	23
§ 4. 溶液的冰点和沸点	25
§ 5. 滲透压力	28
§ 6. 電解質溶液的性質	32
§ 7. 習題	35

第二章 溶液的电導

§ 8. 电導率	36
§ 9. 溶液的当量电導	40
§ 10. 溶液的稀釋度对电導的影响	41
§ 11. 离子独立运动定律	42
§ 12. 当量电導和電解質的离解度	44
§ 13. 电導法的实际应用	45
§ 14. 電解質在非水溶液中的电導	47

第三章 化学热力学和热化学的基本定律

§ 15. 热力学研究对象及基本概念	48
§ 16. 热力学第一定律	49
§ 17. 盖斯定律	51
§ 18. 热力学第二定律	55
§ 19. 自由能与束縛能	57
§ 20. 反应的最大功与化学親力	59

第四章 化学动力学

§ 21. 化学反应速度	61
--------------	----

§ 22. 濃度对反应速度的影响質量作用定律	62
§ 23. 溫度对反应速度的影响	63
§ 24. 催化作用	65
§ 25. 光合作用	71

第五章 化学平衡

§ 26. 質量作用定律应用於可逆反应	74
§ 27. 压力和溫度对化学平衡的影响	80
§ 28. 化学平衡常数和反应的最大功	83
§ 29. 在電解質溶液中的平衡	84
§ 30. 強電解質在溶液中的状态	87
§ 31. 習題	90

第六章 弱電解質

§ 32. 水的离解	92
§ 33. 氫离子指标	94
§ 34. 緩冲溶液	99
§ 35. pH 的意义	103
§ 36. 測定 pH 的比色法	105
§ 37. 習題	110

第七章 电动势

§ 38. 在電化学的發展中祖國的學者們所起的作用	112
§ 39. 電極电位	113
§ 40. 氫電極	117
§ 41. 甘汞電極	120
§ 42. 氧化-还原電極及電池	121
§ 43. 氫醌電極	124
§ 44. 原電池的电动势	127
§ 45. 濃差電池	130
§ 46. 擴散电位	131
§ 47. 生物电位	133
§ 48. 鉛蓄電池	134

第八章 氫离子濃度的电位測定法

§ 49. 电位測定法的意义	136
§ 50. 用補償法測定电动势	136
§ 51. 氫离子濃度的电位測定法	139
§ 52. 电位滴定法	145

§ 53. 習題	149
----------	-----

第九章 表面現象・吸附作用

§ 54. 表面能	150
§ 55. 表面張力的測定法	153
§ 56. 溶液的表面張力	157
§ 57. 吸附作用和表面張力之間的关系	159
§ 58. 在固体表面上的吸附作用	161
§ 59. 毛細管凝結現象	168
§ 60. 从溶液中的吸附	169
§ 61. 吸附膜对表面性質的影响	172
§ 62. 色層吸附分析法	175

第二篇 膠体化学

緒論	178
----	-----

第十章 膠体体系的制备方法

§ 63. 制备膠体体系的一般条件	185
§ 64. 分散法	186
§ 65. 凝聚法	187
§ 66. 膠体溶液的淨化	190

第十一章 膠体的性質

§ 67. 膠体体系的特点	193
§ 68. 布朗运动	194
§ 69. 膠体体系的动力性質	195
§ 70. 膜平衡	197
§ 71. 在分散体系中的光散射	200
§ 72. 超顯微鏡	203
§ 73. 分散程度及其測定方法	204
§ 74. 双电層	207
§ 75. 电动电位	208
§ 76. 电泳和电滲	210
§ 77. 膠体粒子的結構	214

第十二章 在膠体体系中的表面現象

§ 78. 分子吸附	219
§ 79. 極性吸附	220

第十三章 膠体的凝結

§ 80. 膠体体系穩定的因素·····	225
§ 81. 在電解質作用下的凝結·····	226
§ 82. 膠溶作用·····	229
§ 83-84. 凝結时的不規則过程·再帶電現象·····	230
§ 85. 用電解質的混合物來凝結·····	231
§ 86. 互相凝結·····	233

第十四章 分散体系的粘度

§ 87. 粘度的測定方法·····	236
§ 88. 結構粘度·····	239

第十五章 高分子化合物

§ 89. 在 高 分 子 化 合 物 溶 液 性 質 方 面 的 見 解 之 發 展·····	241
§ 90. 高 分 子 化 合 物 的 結 構·····	242
§ 91. 高 分 子 化 合 物 溶 液 的 性 質·····	245
§ 92. 高 分 子 的 電 解 質 溶 液·····	246
§ 93. 電 解 質 对 高 聚 合 物 溶 液 性 質 的 影 响·····	248
§ 94. 保 护 作 用·····	249

第十六章 軟膠

§ 95. 膠凝作用·····	252
§ 96. 軟膠的性質和它們的分类·····	254
§ 97. 膨化·····	257
§ 98. 結合水及其測定的方法·····	260
§ 99. 在軟膠中的擴散和反应·····	262
§ 100. 習題·····	263

第十七章 粗分散体系·沉降分析

§ 101. 懸浮体的通性·····	266
§ 102. 沉降分析·····	267
§ 103. 乳濁液·····	269

習題答案·····	273
-----------	-----

附錄·····	275
---------	-----

中俄文对照索引·····	285
--------------	-----

人名譯名对照表·····	290
--------------	-----

原 序

農業大學農學系的物理化學和膠體化學教學大綱規定研究物理化學的若干部分和膠體化學的基本原理，這些部分是闡述很多專業課程的基礎。

本書的材料基本上符合於現行教學大綱。在本書中，有若干部分比教學大綱所規定的敘述得更為完全。補充進去的是這些問題，懂得了它們之後，有利於較完整地敘述本課程的某一部分，或者是有利於學習以後的課程。在講熱力學基本概念的一章中，把熱力學第一定律與第二定律以及蓋斯定律本質的說明加入在內。在“電動勢”一章中，也引進了在大綱以外的兩節：1)“生物電位”和 2)“鉛蓄電池”。因為考慮到在農業的科學與實踐中懸浮體和乳濁液的重要作用，作者引進了單獨的一小章，講述粗分散體系。關於高分子化合物的溶液，這部分的敘述是根據蘇聯科學家，主要是 B. A. 卡爾庚及其共同工作者所發展的見解。

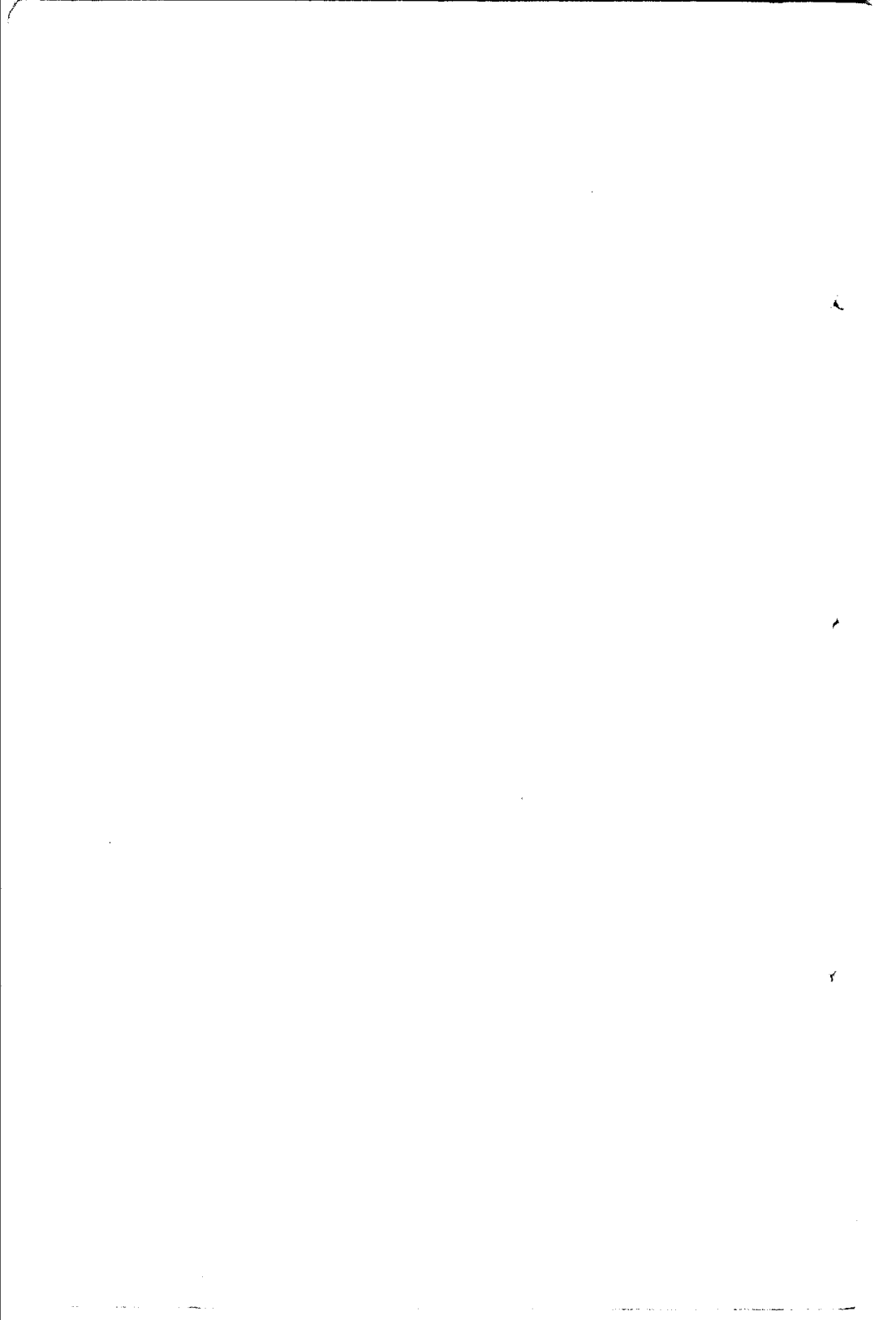
本書中的材料沒有應用高等數學來敘述。在某些地方，為了把問題說明得更為確切起見，應用了導數與積分的概念。這些地方用小號字排印，以便它們能夠被略去而不會損害到敘述的明確性。

作者將感謝對於本書缺點提出的一切批評與指示。

關於本書的批評請寄：Москва, 66, 1-й Басманный пер., д. 3, Сельхозгиз.

作 者

一九五三年於哈爾科夫



第一篇 物理化学

緒 論

物理化学的对象及其意义 物理化学在现在是独立的和极为重要的一門科学。它有它自己的任务和研究的方法。

物理化学和研究物質之各种具体形式的其他化学部門（無机化学、有机化学、生物化学等）不同，物理化学研究化学現象的一般規律性，同时廣泛地应用物理学的法則和研究的方法。

物理化学課程通常分为下列几个主要的部分：物質結構，化学热力学，溶液，化学动力学和催化作用，电化学，吸附作用，光化学。

在物理化学的第一个部分中，敘述對於物質結構的近代观点，關於物質聚集状态的理論，關於原子与分子結構的学說，關於化学鍵的理論。

化学热力学研究能量从一种形态轉变为其他形态的規律性。

溶液理論的任务是：研究溶液的本性，它們的結構，敘述溶液的性質，並闡明溶液的性質与溶液成分的化学本性、濃度、溫度及其他因素的关系。

一 研究化学反应速度以及各种因素对反应速度的影响的問題列入在所謂化学动力学的这部分物理化学的任务中。關於催化作用的理論也包括在这个部分以內。

电化学研究电解質溶液的性質，这些性質是和其中离子的存在有关的。电化学也研究电解現象，化学电源的作用，金屬的电化学腐蝕过程的實質等。

關於吸附作用的这个部分是研究在表面層中所發生的現象。

光化学研究和化学能与光能相互轉变的現象有关的規律性。

由此可見物理化学幫助我們來認識一般的法則，这些法則是作为运动的物質發展底基礎的，因而它在科学上具有極為普遍的意义。物理化学所發現的定律可用於一切与化学現象有关的科学，在这里不僅是包括各种化学科目，而且也包括各种生物科学，以及土壤学、農業化学、地質学和很多的应用科学。

物理化学利用各个化学科目的实验数据，將它們綜合起來，从它們推得一般的規律，因而再帮助各种化学科学進一步的向前發展。

为了認識化学現象的一般規律性，物理化学廣泛地运用了物理学所探討出來的研究物質的理論方法与实验方法。如果不应用这些物理方法，要使物理化学的發展有所成就將是不可能的。从另一方面來說，近代物理学的发展和化学問題的研究也有着密切的关系。

为了要成功地揭露出自然界中存在的和客观上有用的規律，为了能正确地理解这些規律並从它而得出正确的科学結論，各种科学，包括物理化学在內，應該以正确的世界观为基础，應該应用正确的方法，以正确的态度來对待現象的研究。

苏联的科学是根据於唯一正确的科学世界观——根据於馬克思主义的哲学唯物主义的。它利用唯一正确的認識方法——馬克思主义辯証法，馬克思、恩格斯、列寧和斯大林的經典著作是整个苏联科学的指導方向，在这些經典著作中，他們創造性地發展了辯証唯物主义。

物理化学不僅是具有重要的理論意义，而且 also 具有很大的实用意义。

在苏联物理化学帮助改進我國化学企業中的工藝过程，指出

對於經濟建設和文化建設所必須的新材料底製造方法，設計出合理運用祖國自然財富的方法。參與研究為了和平目的的新型能量特別是原子核能的应用方法。

在這些對於國民經濟極為重要的工業部門中，如合成氨，各種重的和輕的金屬合金的製造，合成橡膠的生產，可塑物的生產，電化學工業等等，物理化學的作用是非常巨大的。物理化學所研究出來的防護金屬腐蝕的方法具有很大的意義。

對於社會主義的農業，物理化學也具有同樣重要的意義。例如製造新式高效率的肥料，改進對植物病害和蟲害的化學防治法，改良土壤的農學性質，變鹽澤為良田，防止在灌溉的溝渠及水庫中因過濾作用而造成的水的損失等等，這些重要的問題，基於应用物理化學與膠體化學的法則，都被蘇聯的農業科學順利地予以解決。

在今天許多工業和農業部門中，都廣泛地应用物理化學分析法，這類分析方法較諸普通的重量或容量分析法有很大的優越性：它們顯著地加速了分析的過程，並使得有可能來应用高度靈敏的和自動作用的儀器。在農業實踐中所採用的物理化學分析法，可以指出下列幾種：土壤的、生理的和其他的溶液反應的測定，土壤的鹽漬程度的測定，土壤中各種化學元素含量的測定，谷物濕度的測定等等。

蘇聯的一般化學科學，特別是，物理化學，在國防事業中都起着重要的作用。

我國在共產黨和蘇聯政府的領導下正勝利地實現着共產主義建設。蘇聯共產黨第十九次代表大會關於 1951—1955 年蘇聯發展第五個五年計劃的指示規定，在化學工業方面增長氨、硫酸、合成橡膠、合成酒精、蘇打、礦物肥料和防治農作物蟲害的化學藥品的生產能力。

物理化學的起源和發展 物理化學之成為科學起源於十八世

紀中叶。物理化学的奠基者是天才的俄國科学家米哈依尔·華西里約維奇·罗蒙諾索夫(1711—1765)。罗蒙諾索夫第一个預計到化学与物理相結合的必要性及其有利的結果。

罗蒙諾索夫不僅創立了物理化学課程的理論基礎，而且也制定了这个課程的實驗內容，他設計並且做成了很多獨創的儀器以進行物理化学的測量。

罗蒙諾索夫提出了而且論證了很多屬於物理化学方面的基本原理，有很多他所提出的原理到現在还保存了它的意义。罗蒙諾索夫是徹底的唯物主义者，他远在 1748 年即敘述了一个極為重要的自然定律——物質与运动守恒定律：“……在自然界內發生的一切变化都是如此：若在一物体中加進什么，便一定从另一物体中夺去什么。如果某处增多了某量的物質，那么別的地方也会減少同量的物質……。因为这是普遍的自然定律，所以也可推廣到运动的法則上去：物体用自己的力使別的物体运动时，这物体本身失去多少运动，它就把这么多的运动傳給由它而產生运动的別的物体”。

罗蒙諾索夫把守恒定律推廣到运动的法則上去，这一事实使我們有根据認為罗蒙諾索夫是第一个預知能量守恒定律的学者，这个定律在十九世紀第四十年代經實驗所証实而敘述为一般的形式。

罗蒙諾索夫的唯物主义观点決定了他的創造性活动底特征。在罗蒙諾索夫的一切研究中，他从原子的概念出發，以原子为具有一定性質的質点。罗蒙諾索夫最先把分子的概念引入到科学中來。根据他所創立的物質結構的分子运动論，罗蒙諾索夫第一个說明了气态的本性並研究出了热的运动理論。

罗蒙諾索夫是遍及各种科学与藝術部門的最偉大的思想家，他当时就堅決地強調理論与实践相結合的必要性。罗蒙諾索夫克

服了在当时控制着科学院的外國人所造成的無數困难，終於組織了俄國第一个研究的和教学的化学實驗室(1748)。在这个實驗室中，罗蒙諾索夫親手進行了很多的實驗和研究。僅是在研究有色玻璃的配方方面，他就進行了 2000 次以上的實驗。罗蒙諾索夫在俄國最先組織了主要是作鑲嵌用的有色玻璃的工厂生產；研究出了磁器的組成而且制得了磁器的样品，品質比外國磁要好；寫了第一本俄文的有价值的冶金学指南；安排了各种量度仪器的制造。

罗蒙諾索夫热爱自己的祖國和人民。他坚决地和当时的高級集团中所盛行的对西方各國卑躬屈膝的作風作斗争，剛毅地保衛了祖國科学的榮譽与尊嚴。

繼罗蒙諾索夫之后，俄國的化学家們尽管在沙皇时代艰困的工作条件下，但是他們仍然以自己的研究大大地促進了物理化学的發展。

热化学的奠基者是俄國科学家 Г. 盖斯(1802—1850)，热化学的基本定律(当化学反应时热的总和恆定)就是他所發現的。

在物理化学的發展中，傑出的俄國科学家尼古拉·尼古拉耶維奇·別凱托夫(1827—1911)具有偉大的功績。H. H. 別凱托夫繼承了 M. B. 罗蒙諾索夫的物理化学的觀點，並發展了物理化学使成為一門独立的科学。H. H. 別凱托夫曾在哈里科夫大学担任教授，由於他的坚持在哈里科夫大学設立了世界上第一个專門的物理化学科，H. H. 別凱托夫从 1865 年起就給該科的学生講授他所創立的物理化学課程。

H. H. 別凱托夫論述了作用物的濃度對於反应方向的影响，因而預見了質量作用定律的實質。H. H. 別凱托夫研究了鋁从金屬氧化物中还原金屬的能力，因而在实用方面極為重要的鋁热法發明的功劳應該歸之於他。

在物質結構的概念的發展中，亞歷山大·米哈依洛維奇·布

特列罗夫(1828—1886)給予了極有價值的貢獻，他是化合物結構理論的創始者，有機化學的發展就是以這個理論作為基礎的。A. M. 布特列羅夫指出，從他的結構理論所得出的化合物的化學式符合於客觀的真實情形，並可表示出在化合物的分子內各原子的相對排列情況。

德米特里·伊凡諾維奇·門捷列夫(1834—1907)的科學研究大大地促進了物理化學進一步的發展。Д. И. 門捷列夫的最大功績是化學元素週期律的發現，在週期律發現以後，科學的發展開始了新的階段。這個發現不僅是對化學和物理學的繼續發展發生了巨大的影響，而且對於其他自然科學的發展也有很大的影響。直到今天，Д. И. 門捷列夫的週期律在解決很多問題時仍然是作為指導的原則的。

晚近由於對原子與分子結構問題、放射性元素的性質問題、原子核反應的問題加緊的研究，門捷列夫週期律的作用更加強烈地顯示了出來。

門捷列夫的定律不僅是對自然科學具有很大的意義，而且對於哲學也具有很大的意義。馬克思-列寧主義的經典作家們對於門捷列夫的發現作了很高的評價。

Φ. 恩格斯在他的著作“自然辯證法”中寫道：“門捷列夫不自覺地應用了黑格爾的由量變到質變的規律，完成了科學上的一個勳業，這個勳業可與萊維利叶之計算尚未知道的海王星行星的軌道居於同等的地位”^①。

除了週期律的發現以外，門捷列夫在物理化學方面還研究出了很多重要的原理，並且揭露了一些新的現象，使得對物質本性的認識能夠有更深的理解。

門捷列夫所研究出來的溶液的水化理論是極有成效的。近代

① Φ. 恩格斯：“自然辯證法”44頁，人民出版社1955年2月第一版。

在溶液方面的研究就是以这个理論作为基礎。門捷列夫在其对溶液的研究工作中,力圖說明溶液的組成和溶液性質間的关系。門捷列夫所运用的研究物質的方法是以研究体系的組成与其性質間的关系为基礎的,这个方法在 H. C. 庫尔納柯夫——物理化学分析的創始人——的工作中獲得了光輝的發展。門捷列夫研究了气态物質的性質以后,導出了众所週知的理想气体状态方程式。

門捷列夫由於實驗研究液体表面張力和溫度的关系而發現了臨界溫度的存在。

門捷列夫热爱自己的祖國,他深深地体会到帝俄的工業与文化的落后,因而致其全力以圖發展祖國的科学、工業与教育。

門捷列夫多方面的天才涉及了許多其他的問題,其中也包括農業方面的問題在內。由於他的始創並在他的指導下,曾經設置了应用礦物肥料的第一个農業化学的試驗。

Д. И. 門捷列夫在農業化学方面珍貴的开端,在德米特里·尼古拉耶維奇·普良尼希尼柯夫(1865—1948)——苏联農業化学的創始人——的科学研究中獲得了進一步的發展。

必須指出,在 1876 年俄國就已出版了世界上第一本物理化学的教科書,這本書是 H. H. 柳巴文(1845—1918)所寫的。

在偉大的十月社会主义革命以后,由於苏联政府和苏联共产党对科学的發展給予了極大的注意,物理化学在苏联开始了大踏步的前進。

我國很多化学家們: A. H. 巴赫——苏联生物化学家学派的奠基者, H. C. 庫尔納柯夫——物理化学分析的創始人, H. Д. 澤林斯基——有机催化作用的科学学派的創立者, 碳的防毒面具的發明人和有机化学方面很多重要論文的作者, 他們的研究在革命以前的时期里就已經开始, 在苏維埃政权下充分地發展了起來, 因而保證了苏联的物理化学在世界科学中的先進地位。

H. Д. 澤林斯基, A. E. 法沃尔斯基, C. B. 列別傑夫等人關於催化作用的研究工作給下列這些極為重要的化學工業部門打下了基礎, 如合成橡膠的生產, 從高沸點的石油產品製造汽油(熱裂法), 從石油製造芳香族化合物(芳構化作用), 從液態植物油製造固體脂(氫化作用)等。

由 B. A. 基斯嘉柯夫斯基, H. A. 伊茲噶磊歇夫, A. H. 佛魯姆金等的勞動所創立的蘇聯電化學學派在電化學的科學中佔據着首要的地位。

在我國物理化學學術的發展中以及在蘇聯化學人材的培养方面, И. A. 卡勃路柯夫有着很大的功勞。

在我國, 關於表面現象和吸附作用的物理化學方面已取得了勝利的發展。這個方面是在 H. A. 希洛夫, П. A. 列賓傑爾, A. H. 佛魯姆金, M. M. 杜比寧等的工作基礎上成長起來的。蘇聯科學家對於表面現象和吸附作用的研究, 在解決極為重要的工業性及國防性的問題中已經起了重大的作用。

由 H. A. 緬舒特金, H. A. 希洛夫, H. H. 謝苗諾夫等的努力所創立的蘇聯化學動力學學派具有很大的成就。這個學派的重要成就之一是提出了燃燒與爆炸過程的理論, 這理論具有很大的工業意義與國防意義。

蘇聯的物理化學在其他各方面(物質結構, 光化學等)都已取得了偉大的成就。

國外學者們的工作在物理化學的發展上也有積極的影響。范特-荷甫研究出了稀溶液的物理理論並確定了在化學反應動力學方面的某些規律。阿累尼烏斯大家都知道是電離學說的創立者。甘德堡與萬格提出了質量作用定律的定量的方程式。奈爾斯特在化學熱力學和熱化學方面研究出了很多的原理。吉布斯的工作促進了熱力學理論基礎的發展。