

水物理化学

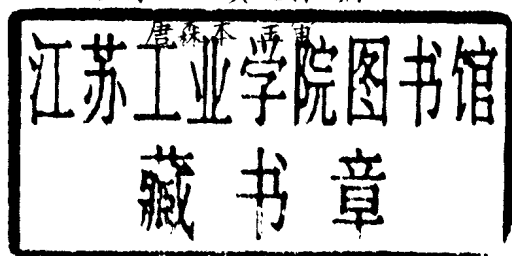
王永辉 黄廷林 编
唐森本 主审



西北工业大学出版社

水物理化学

王永辉 黄廷林 编



西北工业大学出版社
1993年12月 西安

(陕) 新登字 009 号

【内容简介】 本书是在西安冶金建筑学院环境工程系过去五年使用的“给排水物理化学”讲义的基础上，根据高等工业学校给排水工程专业物理化学课程教学大纲要求编写的。

本书内容包括化学热力学基础，化学平衡和相平衡，电化学，表面现象，胶体化学，化学动力学基础共六章。

本书可作为给排水工程专业有关院校师生的教材，也可供水处理，水资源，环境保护等专业有关人员参考使用。

水物理化学

王水辉 黄廷林 编

唐森本 主 审

责任编辑 张近乐

责任校对 聂麦茜

1993 西北工业大学出版社出版发行

西安市友谊西路 127 号 邮编 710072

陕西省新华书店经销

西安冶金建筑学院印刷厂印装

ISBN 7-5612-0634-8 / O · 87

*

开本 787×1092 毫米 1/32 10 印张 220 千字

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数 1-1500 册

定价: 7.50 元

前 言

给排水工程专业的物理化学课程是一门专业基础课，它是根据学科发展和给排水专业培养方向需要从原“给排水化学”课程中独立出来的一门新课，由于当时暂无教材，编者根据 83 年 11 月在长沙讨论的全国高校给排水专业“物理化学”教学大纲，编写了供 45 学时讲授的“给排水物理化学”讲义。该讲义经过 5 年的教学使用，渐趋完善。本书是在此讲义的基础上，根据高等工业学校给排水及环境工程类专业教材编审委员会 86 年组织制定的高校四年制给排水工程专业物理化学课程教学大纲要求编写的。本书的特点主要体现在以下几个方面：（1）保持了物理化学的基本编写体系，结合给排水专业对物理化学内容的需要有重点地加强了基本概念、基本方法和基本理论内容的叙述，（2）根据专业特点，适当删减或简化了一些公式的数学推导和论证，增加了物理化学在给水处理中的应用内容。（3）书后附有思考题和习题，以便学生复习巩固所学知识。（4）书中物理量的名称、符号和单位采用了国家标准和国家法定计量单位。

全书由西安冶金建筑学院唐森本副教授和陕西机械学院党志良副教授审稿。在本书编写过程中，西安冶金建筑学院物理化学教研室王振典副教授提出了许多宝贵意见，特致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，错误和不当之处在所难免，恳切希望广大读者在试用中多加指正。

编 者

1993 年 8 月

绪 论

化学变化与物理变化有着密切的联系。在发生化学变化时，常伴有物理变化，如吸热、放热、体积改变，发光或在适当条件下产生电流。反过来，对系统加热、通电或用光照射等，也可能引起化学变化。人们在长期的实践过程中注意到这种相互联系，并加以总结，逐步形成了一门独立的化学分支——物理化学。物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手，应用物理学的观察、测量和数学处理方法来探求化学变化基本规律的一门科学。

化学领域中的各个分支（无机化学、分析化学、有机化学等）各有其研究的对象，而物理化学的研究对象则是各种化学过程中共同性的问题和普遍的规律，它所担负的主要任务是探讨和解决以下两个方面的问题：

(1) 化学反应的方向和限度问题。在指定的条件下，一个化学反应能否自动进行；向什么方向进行；进行到什么程度为止；外界条件对反应的方向和限度有何影响等等。这些问题的研究属于物理化学的一个分支，称之为化学热力学。

(2) 化学反应进行的速度和机理问题。化学反应的速度有多快；反应究竟是怎样进行的（即反应的机理）；外界条件（如温度、浓度、催化剂等）对反应速度有何影响；如何来控制反应的速度等。这些问题的研究属于物理化学的另一个分支，称之为化学动力学。

前一个分支是本书叙述的主要内容，它贯穿于教材的前五章，而第二个分支本书只做一般性介绍。应该指出，物理化学的各个部分虽然各有重点，但它们都是相互联系的整体，当把这些基本理论知识和给排水实际问题相联系时，往

往不限于某一部分理论的应用，而是要综合各部分来解决实际问题。

关于如何学习水物理化学这门课程，提出如下建议：

(1) 学习过程中要抓住每一章的重点。在学每一章时要明确这一章的主要内容是什么？要解决什么问题？采用什么方法？根据什么实验、定律或理论？得出什么结果？有什么用处？公式的使用条件是什么？等等。这样就抓住了每章的主要骨架或轮廓，就会感到主次明确、条理清楚。

(2) 水物理化学中的公式，相对于其它课程来说，无疑是较多了些，要注意数学推导过程只是获得结果的必要手段，而不是目的。不要只注意公式繁杂的推证过程，而忽视了结论的使用条件及其物理意义。另外，除了重要的公式外，对一般公式及其推导过程，只要求理解，一般不要求强记。

(3) 注意章节之间的联系，知道来龙去脉，把新学到的概念、公式和已掌握的知识联系起来，在每次听课之前，应复习前次课程的内容，做到不积压。

(4) 重视思考题与习题。解题是培养独立思考问题和解决问题的重要环节之一，通过解题，可以检查并加深对课程内容的理解程度。

(5) 结合给排水专业学习本课程。每学一个新原理，把它应用到本专业的实际中，反复体会感性认识和理性认识的相互关系，这样，学习才能深入，做到活学活用。

目 录

绪论	1
第一章 化学热力学基础	1
§ 1-1 热力学中的几个基本概念	2
§ 1-2 热力学第一定律	6
§ 1-3 热化学	18
§ 1-4 热力学第二定律	33
§ 1-5 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	54
§ 1-6 偏摩尔量与化学位	64
第二章 化学平衡与相平衡	75
§ 2-1 化学反应等温方程及其应用	76
§ 2-2 温度对平衡常数的影响	87
§ 2-3 纯物质的两相平衡	91
§ 2-4 相律、相图及其应用	96
§ 2-5 稀溶液中的两个重要定律	107
§ 2-6 分配定律与唐南平衡	115
第三章 电化学	124
§ 3-1 电解质溶液的导电机理与法拉第定律	124
§ 3-2 溶液的电导及其应用	128
§ 3-3 可逆电池电动势	136
§ 3-4 电极电位及其应用	146
§ 3-5 不可逆电极过程	156
第四章 表面现象	166
§ 4-1 表面吉布斯自由能与表面张力	166
§ 4-2 润湿现象与浮选	172

§ 4-3	气体在固体表面上的吸附	176
§ 4-4	溶液表面的吸附	189
第五章	胶体化学	198
§ 5-1	分散系统及其分类	198
§ 5-2	胶体的性质	201
§ 5-3	憎液溶胶的胶团结构与 ζ 电位	210
§ 5-4	憎液溶胶的聚沉	216
§ 5-5	乳状液与泡沫	222
§ 5-6	胶体的制备与纯化	229
第六章	化学动力学基础	232
§ 6-1	化学反应速率及有关基本概念	232
§ 6-2	浓度对反应速率的影响	239
§ 6-3	温度对反应速率的影响	245
§ 6-4	催化作用及其特征	250
思考题与习题		255
附录		276

第一章 化学热力学基础

给水废水处理中常伴随着各种各样的物理过程和化学过程，如物质的分离、沉淀、电解及各种化学反应等。当物质进行这些过程时，一般有能量交换，如要使物质温度升高，就需要吸热；要使压力增加，就需要引入机械功；随着化学反应的进行，一般也要吸收或放出热量。上述过程中进行的各种能量交换实质上是能量的一种形式与另一种形式的转换。热力学(thermodynamics)就是研究各种过程中能量转换规律的科学。其内容可以简单地分为两个方面，其一是研究物质进行某一过程时，在不同条件下需要交换各种形式的能量有多少，其二是从能量转换的角度，研究在不同条件下，过程可以自动进行的方向和限度。

热力学研究的主要依据是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律是人们经验的总结，其正确性已由无数次的实验事实所证明，它可以用数学式来表示，但不能用数学来证明。热力学第一定律可以解决上面提到的第一个问题，热力学第二定律主要解决上面提到的第二个问题。

热力学研究的方法是以第一定律和第二定律为基础，经过严格的数学推导，找出物质的一些宏观性质，根据物质进行各种物理过程或化学过程前后某些宏观性质的变化，来分析和研究这些过程的能量关系和自动进行的方向和限度，从而解决生产中的许多实际问题。然而，由于热力学研究的是

宏观性质，故对物质变化的具体历程与速度方面的问题无能为力。这些问题的解决，需要化学动力学方面的知识。

热力学用于研究化学过程，就成为化学热力学(chemical thermodynamics)。它主要研究化学过程的热效应以及化学反应的方向及限度等问题。本章先从热力学的一些基本概念入手，简单描述热力学两个定律，为以后各章化学热力学的学习打下基础。

§ 1-1 热力学中的几个基本概念

热力学里经常用到一些基本概念，现分别介绍如下。

一、系统与环境

热力学中常把我们研究的那部分物质或空间与其余的物质或空间分开作为研究对象，称为系统(system)。系统以外与系统有密切联系的其余部分称为环境(surroundings)。系统与环境之间一定有一个界面，它可以是实际的物理界面，亦可以是虚构的界面。例如，我们研究蓄水池中的水，那么水就是热力学系统，而蓄水池以外就是环境，蓄水池壁就是系统与环境之间的界面。选择哪一部分物质或空间作为系统，并没有什么规则，而是完全依据实际情况的需要和处理问题的方便来定。

系统与环境的联系包括物质的交换和能量的交换两个方面。根据不同的联系情况，可以把系统分为三种：

(1) 隔离系统 隔离系统(isolated system)又称孤立系统，它与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换，所以环境对这种系统没有任何影响。如果把系统和环境看成一个整体来研究，则这个整体就是一个隔离系统。

(2) 封闭系统 封闭系统(closed system)与环境只有能量交换, 而没有物质交换。

(3) 敞开系统 敞开系统(open system)与环境既有物质交换也有能量交换。

一杯未加盖的热水可以被看作敞开系统, 因为它既有水分子逸出水面进入空气, 又和环境交换能量(热量); 若将杯加盖盖紧后, 可视为封闭系统, 因为这时它和环境只有能量交换, 而无物质交换; 若将带盖的水杯, 用良好的绝缘材料包起来, 使得系统与环境完全隔绝, 没有能量和物质交换, 则又成为孤立系统。

封闭系统较简单, 也是热力学研究的基础, 所以本书中, 若不特殊说明, 所谓系统都是指封闭系统。

二、系统的性质

热力学系统有许多宏观性质如温度、压力、体积、组成、比热等, 常称为系统的性质(properties of system)。

系统的性质可分为两类。

(1) 强度性质 系统的某些性质的数值与存在的物质的量无关, 称为强度性质(intensive properties), 如温度、压力、组成等。这些性质不必指定系统的量就可以确定, 并且没有加和性。

(2) 容量性质 系统的某些性质的数值与存在的物质的量成正比, 称为容量性质(extensive properties)。容量性质也叫广延性质, 如体积、质量等。在一定条件下, 系统的容量性质具有加和性。

例如, 两杯 100cm^3 , 25°C 的水混合在一起, 总体积为 200cm^3 , 而混合后的温度仍为 25°C , 所以体积是容量性质, 而温度是强度性质。

任何两个容量性质的比值为一新的强度性质。如密度可表示为质量与体积之比，是强度性质。类似地，摩尔体积、比热等都是强度性质。

三、状态与状态函数

热力学用系统所有的性质来描述它的状态，故系统之状态(state)是系统所有性质的综合表现。当各种性质确定后，系统就有完全确定的状态；反之，当系统状态确定后，各性质就有完全确定的值，由于系统性质与状态间这种单值对应的关系，故热力学性质又称作状态函数(state function)。

从数学意义上考虑，状态函数具有两个基本性质，其一是系统状态的微小变化所引起状态函数的变化，可以用全微分来表示，如温度、压力、体积的微小变化可表示为 dp 、 dT 、 dV 等；其二是系统状态发生变化时，状态函数的差值只与起始状态及最终状态有关，而与状态变化的具体途径无关。如系统由状态 1 变到状态 2，所引起状态函数温度、压力、体积的变化 ΔT 、 Δp 、 ΔV 均应为末态与始态对应函数的差值，即 $(T_2 - T_1)$ 、 $(p_2 - p_1)$ 、 $(V_2 - V_1)$ 。这个规律看起来很简单，但却是热力学研究的一个极其重要的方法，叫做热力学状态函数法。

必须强调，系统的热力学状态只说明系统当时所处的状态，而不能说明系统以前的状态。如在 101325Pa 下，50℃ 的水只说明此时系统处于 50℃，但不知道，这 50℃ 的水是由 100℃ 冷却而来，还是由 0℃ 加热而来。

系统的性质之间通常是相互联系着的，确定系统的状态并不需要每一个性质都确定后方能确定。如 1mol 的水在 25℃ 下其性质就被确定了，水的其它性质如蒸气压、密度、表面张力、电导等都是固定的了。一般说来，在没有外

场作用下，当系统中物质的量及组成确定后，只需再指定两个可以独立变化的性质，系统的状态就随之确定。如一理想气体，如果物质的量确定后，由气态方程 $pV = nRT$ 可知， p 、 V 、 T 三种性质中有两个可以独立变化，当确定其中任意两个，第三个就随之确定，系统的其它性质如密度等亦有定值，即该系统具有完全确定的状态。

热力学中所谈到的系统的状态，是指系统达到平衡时的平衡态。当系统的诸性质不随时间而改变时，则系统就处于热力学的平衡状态(thermodynamical equilibrium state)。要使系统处于热力学平衡态，一般说来应满足下列四个条件：

(1) 热平衡(thermal equilibrium)，即系统的各部分温度相等。

(2) 力平衡(mechanical equilibrium)，即系统的各部分压力相等。

(3) 相平衡(phase equilibrium)，即当系统不只一相时，物质在各相间的分布达到平衡，在相间没有物质的净转移。

(4) 化学平衡(chemical equilibrium)，即当各物质之间有化学反应时，达到平衡后，系统的组成不随时间而改变。

四、过程与途径

系统状态发生的任何变化称为过程(process)。如果系统的状态是在温度一定的条件下发生了变化，则此变化称为恒温过程，类似地有恒压过程、恒容过程等。若系统进行某过程时，与环境无热交换，则该过程叫绝热过程。在特殊情况下，系统由某一状态出发，经过一系列变化，又回到原来的状态，这种变化称为循环过程。

系统状态发生变化时，所经历的具体步骤叫做途径

(path)。例如一系统由始态(25°C 、 10^5Pa)变到终态(100°C 、 $5 \times 10^5\text{Pa}$)，可以先经恒压过程，再经恒温过程(途径1)进行；亦可先经恒温过程，再经恒压过程(途径2)进行，如图1-1所示。在这种变化中，系统状态性质的变化值，不因变化途径的不同而异。

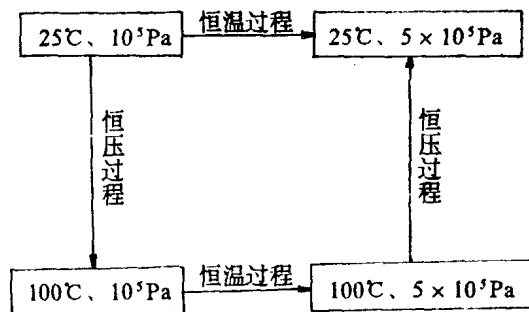


图 1-1 不同途径的示意图

§ 1-2 热力学第一定律

热力学第一定律是关于能量守恒的定律。在这里，首先介绍热、功和内能的概念。

一、热、功与内能

(1) 热与功 热与功是系统状态发生变化时与环境交换的能量的两种形式，它们均具有能量单位，在 SI 制中，使用焦耳(J)。

系统与环境间因温度差而交换的能量叫做热(heat)，用符号 Q 表示，并规定系统从环境吸热 Q 为正值，放热 Q 为负值。系统的状态变化有各种类型，故与环境交换的热也有不同的名称。换热时，若系统仅发生温度变化，则与环境交

换的热称为显热；系统发生相变或化学反应而过程保持恒温，则与环境交换的热称为潜热（如气化热、凝固热等）或化学反应热。

在热力学中，把除热以外，系统与环境之间交换的其它形式的能量称为功(work)，用符号 W 表示，并规定系统对环境做功 W 为正值，环境对系统做功 W 为负值。热力学中，常遇到在反抗外力作用下，系统体积变化(膨胀或压缩)而与环境交换的功，这种功称为体积功。除体积功以外的其它功，并不涉及系统体积的变化，称为非体积功，如表面功、电功等。

热和功的概念总是与系统所进行的过程相联系，没有过程就没有热和功，因此热与功不是状态函数，而是过程量(也称过程函数)，它们与途径有关。如果说系统的某一状态有多少热或多少功，这是错误的。

(2) 内能 系统的能量包括三个部分，即系统整体的动能、系统整体的势能和系统内部的能量——内能(internal energy)。在化学热力学中，只研究系统内能的变化，而不研究系统的整体动能与势能，因此，内能也可看作是无外力场存在的静止系统内部所有粒子能量的总和，内能用符号 U 表示。

内能包括了系统中一切形式的能量，如分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能及原子核内的能等等。内能是容量性质，其数值与系统中物质的量成正比。内能的绝对值现在还无法测定，然而对热力学来说，重要的不是内能的绝对值，而是内能的变化值。

系统内每个粒子的能量是粒子的微观性质，内能是这种微观性质的总体表现，应当是系统的一种宏观性质，即状态

函数。由于内能是系统的状态函数，故系统状态变化时内能的增量 ΔU 仅与始末状态有关，而与过程的具体途径无关。如果 U_1 表示系统在状态1时的内能， U_2 表示系统在状态2时的内能，则系统由1变到2时，其内能变化可表示为

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1-1)$$

如果系统的状态变化无限小，则内能的变化可表示为 dU 。前面讲到对于物质的量及组成一定的均匀系统，只要确定两个状态函数，则系统的状态就确定了，当然内能 U 亦随之而定。所以可以将内能看作是任意两个独立性质的函数，若以 T 、 V 为独立变量，则有

$$U = f(T)$$

当系统状态发生微小变化时，将上式微分，得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-2)$$

对于理想气体，由于气体分子间无相互作用力，所以其内能与体积无关，由气态方程 $pV = nRT$ 可知，温度一定时，一定量理想气体的压力与体积成反比，所以理想气体的内能亦与压力无关。由此推知，一定量理想气体的内能只是温度的函数，这一结论可简单地表示为

$$U = f(T) \quad (1-3)$$

二、热力学第一定律

(1) 定律描述 热力学第一定律 (first law of thermodynamics) 是人类长期实践经验的总结，它有许多描述方法，但本质都是能量守恒。隔离系统中能的形式可以转化，但能不能凭空产生，也不能自行消灭。

热力学第一定律常用的一种说法是“第一类永动机是不能实现的”。所谓第一类永动机是一种循环做功的机器，它不消耗任何能量，而能不断对外做功。历史上曾有不少人幻想制造这种机器，结果都失败了。第一定律的确定打破了人们再进行制造第一类永动机的任何幻想。

(2) 数学表达式 当封闭系统的状态发生某一任意变化时，假设系统吸收的总热量为 Q ，同时做出的总功为 W ，则系统的内能 ΔU 可表示为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-4)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。当 $Q > W$ ，因为能量不能自行消失，就意味着系统内能增加了， $\Delta U > 0$ ；当 $Q < W$ 时，因为能量不能凭空产生，就意味着系统内能减少了， $\Delta U < 0$ 。

如果系统发生了一微小量变化，则式 (1-4) 可写为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-5)$$

因为热和功都不是状态函数，故用 δQ 、 δW 而不用 dQ 、 dW ，以表示它们不是全微分。

式 (1-4) 及 (1-5) 表示尽管系统在某状态下的内能绝对值不能确定，但封闭系统发生状态变化时的内能变化，可以由过程中的热和功来计算。

应该强调指出，对于一定的始态与终态间的过程， Q 与 W 可以因途径不同而不同，但 U 是状态函数，因而 ΔU 与途径无关。设 W_1 、 Q_1 及 W_2 、 Q_2 分别为同一始终态两个不同途径的功和热，尽管 $Q_1 \neq Q_2$ ； $W_1 \neq W_2$ ，但根据热力学第一定律，则有

$$\Delta U = Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 \quad (1-6)$$