

高等学校试用教材

物理化学与胶体化学

主编 张玉军 胡润淮 张胜利



河南科学技术出版社

WULI HUAXUE YU JIAO TI HUAXUE

064
401

高等学校试用教材

物理化学与胶体化学

主编 张玉军 胡润淮 张胜利

江苏工业学院图书馆
藏书章

河南科学技术出版社

内 容 提 要

物理化学与胶体化学是无机化学、有机化学、分析化学的后续课程,又是化工、轻工、粮油食品、中药、建材类专业的一门必修的基础课程。本书共 15 章,包括热力学第一定律及其应用,热力学第二定律,多组分系统热力学,化学平衡,相平衡,电化学,化学动力学基础,复杂反应及特殊反应动力学,液体的表面现象,固体的表面现象,胶体及其制备、胶体的基本性质,胶体的稳定性与聚沉,乳状液、泡沫与气溶胶,高分子溶液及附录。本书可作为化工、轻工、粮油食品、中药、建材类专业的教材,对农学、生物学和环境科学等专业,也有一定的参考价值。

高等学校试用教材 物理化学与胶体化学

主编 张玉军 胡润淮 张胜利
责任编辑 孙允萍

河南科学技术出版社出版发行

郑州市农业路 73 号

邮政编码:450002 电话:(0371)5721186

河南省郑州粮食学院印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:26.75 字数:620 千字

1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月第 1 次印刷

印数:1—3 000

ISBN 7-5349-2250-X/G · 659

定价:34.80 元

本书编委会名单

主 编 张玉军 胡润淮 张胜利

编 委 (按姓氏笔画排序)

王晓君 韦梅生 李 超 张玉军 张胜利

杨喜平 时懂宇 胡润淮 袁 珂 阎向阳

高广颖 韩相明 韩周祥 翟剑波

前 言

物理化学与胶体化学是化工、轻工、粮油食品、中药、建材类等专业的一个重要基础课。本书主要内容是参照这些专业的教学大纲的要求及我国量与单位的国家标准编写的。在编写过程中,参阅了部分国内外各种类型《物理化学》、《物理化学与胶体化学》、《胶体化学》教材,以求博取众家之长。本书适用于70~110学时的理论课教学要求,使用时也可按专业需要自行取舍教材内容。

本书的特点:第一,既注重基本理论又反映本学科现代发展水平,阐述深入浅出,简练清晰;第二,广泛联系化工、轻工、粮油食品、中药类专业的实际,同时,又保证本学科的科学性、系统性和完整性。

本书由张玉军、胡润淮、张胜利任主编。艾宏韬、逯艳雪教授为主审。张胜利、李超、韩周祥(郑州轻工业学院),编写第1章,热力学第一定律及其应用;第2章,热力学第二定律;第6章,电化学;第14章,乳状液、泡沫与气溶胶。韩相明(平原大学),编写第3章,多组分系统的热力学。高广颖、时懂宇(中州大学),编写第4章,化学平衡;第9章,液体的表面现象。胡润淮、袁珂、翟剑波(河南中医学院),编写第7章,化学动力学基础;第8章,复杂反应及特殊反应动力学;第15章,高分子溶液。张玉军、阎向阳、杨喜平、韦梅生、王晓君(郑州粮食学院),编写第5章,相平衡;第10章,固体的表面现象;第11章,胶体及其制备;第12章,胶体的基本性质;第13章,胶体的稳定性与聚沉。本书由张玉军、胡润淮制定编写大纲,初稿由张玉军、胡润淮、张胜利负责修改,最后由张玉军统读定稿并绘制全书插图。

在本书编写过程中,始终得到各编委单位有关领导和教务部门的大力支持,在此表示衷心感谢。

因时间仓促,编者水平有限,本书存在缺点和错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

张玉军

1998.6

本书所用符号名称一览表

1. 物理量符号名称

A	化学反应亲和势, 指数前因子, 亥姆霍兹自由能
a	活度
B	任意物质, 溶质, 二组分系统中任一组分
C	热容, 库仑
C_p	等压热容
C_v	等容热容
$C_{p,m}$	等压摩尔热容
$C_{v,m}$	等容摩尔热容
D	光密度
c	物质的量浓度, 光速
d	直径
E	能量, 电动势
e	自然对数的底, 平衡
F	法拉第常数
f	自由度, 逸度, 力
G	吉布斯自由能, 电导
g	重力加速度
H	焓
h	高度, 普朗克常数
I	转动惯量, 电流强度, 离子强度, 透射光强度
K	平衡常数, 独立组分数
k	玻耳兹曼常数, 反应速率常数
M	摩尔质量
M_r	物质相对分子质量
b	物质 B 的质量摩尔浓度
N	系统中的分子数
L	阿伏加德罗常数
n	物质的量, 反应级数
Q	热量, 电量
p	压力
R	标准气体常数, 电阻
r	半径, 反应速率

S	熵,物种数,西门子
T	热力学温度
t	时间
$t_{1/2}$	半衰期
t_B	离子 B 的迁移数
U	热力学能,淌度
V	体积
$V_{m,B}$	物质 B 的摩尔体积
$V_{B,m}$	物质 B 的偏摩尔体积
W	功,几率
w_B	物质 B 质量分数
x_B	物质 B 的物质质量分数
γ	$C_{p,m}/C_{v,m}$ 之比值,活度系数
Γ	吸附量
δ	非状态函数的微小量,化学位移
Δ	状态函数的变化量
ζ	电动电势
η	热机效率,粘度
ε	介电常数
θ	接触角
κ	电导率
λ	波长
Λ	摩尔电导率
μ	化学势,折合质量,偶极矩
ν	振动频率
ν_B	化学反应的计量系数
ξ	反应进度
π	渗透压,表面压
ρ	密度,电阻率,几率密度
Φ	相数,量子效率
φ	电极电势
ω	角速度
Ω	微观状态数
ψ	表面电势

2. 常用的上、下标及其它有关符号名称

$\ominus$	标准态
*	纯物质
∞	无限稀释,饱和

b	沸腾
c	燃烧, 临界
f	生成, 凝固
g	气态
l	液态
s	固态, 秒
mol	摩尔
e	元电荷
r	化学反应
aq	水溶液
fus	熔化
sln	溶液
sub	升华
vap	蒸发
±	离子平均
≠	活化络合物或过渡状态
Π	连乘号
Σ	加和号
exp	指数函数

目 录

第 1 章 热力学第一定律及其应用	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 基本概念与术语	(1)
1.3 热力学第一定律	(5)
1.4 可逆过程与可逆体积功	(7)
1.5 等容热、等压热及焓	(10)
1.6 热容	(11)
1.7 热力学第一定律在理想气体中的应用	(13)
1.8 化学反应热效应	(21)
1.9 标准摩尔生成热与标准摩尔燃烧热	(25)
1.10 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	(27)
习题	(33)
第 2 章 热力学第二定律	(36)
2.1 自发过程的方向和限度	(36)
2.2 热力学第二定律	(37)
2.3 卡诺循环与卡诺定理	(38)
2.4 熵的概念——熵及熵增原理	(41)
2.5 熵变的计算	(44)
2.6 热力学第三定律及规定熵	(49)
2.7 熵的统计意义	(51)
2.8 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	(52)
2.9 热力学的一些重要关系式	(54)
2.10 ΔG 的计算	(58)
习题	(62)
第 3 章 多组分系统的热力学	(66)
3.1 偏摩尔量	(66)
3.2 化学势	(70)
3.3 理想气体的化学势	(74)
3.4 实际气体的化学势	(75)
3.5 稀溶液中两个经验定律	(77)
3.6 理想溶液中物质 B 的化学势	(79)

3.7 稀溶液中物质 B 的化学势	(82)
3.8 稀溶液的依数性	(84)
3.9 实际溶液中物质 B 的化学势	(89)
习题	(92)
第4章 化学平衡	(95)
4.1 化学反应的平衡条件	(95)
4.2 化学反应的等温方程和标准平衡常数	(96)
4.3 不同类型平衡常数的表达式	(100)
4.4 利用热力学数据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算平衡常数	(104)
4.5 平衡常数的实验测定及平衡组成的计算	(107)
4.6 温度对平衡常数的影响	(111)
4.7 其它可控条件对化学平衡的影响	(113)
习题	(117)
第5章 相平衡	(120)
5.1 基本概念	(120)
5.2 单组分系统的相图	(122)
5.3 二组分气-液平衡系统的相图	(126)
5.4 二组分液-液平衡系统的相图	(132)
5.5 二组分液-固平衡系统的相图	(134)
5.6 三组分系统的相图	(136)
5.7 分配定律及其应用	(138)
习题	(141)
第6章 电化学	(143)
6.1 电解质溶液的导电性	(143)
6.2 离子的电迁移与迁移数	(145)
6.3 电解质溶液的导电能力	(152)
6.4 电导测定的应用	(159)
6.5 强电解质的活度和活度系数	(163)
6.6 电池的电动势	(166)
6.7 电极电势与可逆电极电势	(171)
6.8 液体接界电势与浓差电池	(177)
6.9 电动势测定应用	(181)
习题	(184)
第7章 化学动力学基础	(187)
7.1 反应速率与反应机理	(187)
7.2 化学反应的速率方程	(189)
7.3 速率方程的积分式	(191)
7.4 反应级数与速率常数的确定	(194)

7.5	温度对反应速率的影响	(196)
7.6	反应速率理论简介	(202)
	习题	(208)
第8章	复杂反应及特殊反应动力学	(212)
8.1	典型复杂反应	(212)
8.2	复杂反应的近似处理法	(216)
8.3	链反应	(219)
8.4	溶液中反应	(223)
8.5	光化学反应	(227)
8.6	催化反应	(229)
	习题	(236)
第9章	液体的表面现象	(239)
9.1	表面吉布斯自由能与表面张力	(239)
9.2	弯曲液面下的附加压力与毛细现象	(242)
9.3	开尔文公式	(244)
9.4	溶液表面的吸附	(246)
9.5	单分子膜	(250)
9.6	表面活性剂溶液	(252)
	习题	(259)
第10章	固体的表面现象	(261)
10.1	固体表面的特征	(261)
10.2	润湿现象	(263)
10.3	固体表面对气体的吸附	(266)
10.4	单分子层吸附理论	(270)
10.5	BET 多分子层吸附理论	(273)
10.6	固体自溶液中吸附	(279)
10.7	固体吸附剂及应用	(285)
	习题	(287)
第11章	胶体及其制备	(290)
11.1	引言	(290)
11.2	分散系统与胶体的分类	(293)
11.3	胶体的制备及纯化	(296)
	习题	(303)
第12章	胶体的基本性质	(304)
12.1	胶体的动力学性质	(304)
12.2	胶体的光学性质	(313)
12.3	胶体的电学性质	(316)
12.4	胶体的流变性质	(325)

习题	(334)
第13章 胶体的稳定性与聚沉	(336)
13.1 电解质的聚沉作用	(336)
13.2 胶体的稳定性理论——DLVO 理论	(339)
13.3 聚沉动力学	(345)
13.4 高分子对胶体的稳定作用	(347)
13.5 高分子引起胶体的絮凝作用	(350)
习题	(352)
第14章 乳状液、泡沫与气溶胶	(354)
14.1 乳状液概述	(354)
14.2 乳状液的制备及物理性质	(355)
14.3 影响乳状液类型的因素	(356)
14.4 乳状液的稳定性	(357)
14.5 乳状液的变型与破坏	(360)
14.6 乳化剂的分类与选择	(362)
14.7 微乳状液	(364)
14.8 泡沫	(366)
14.9 气溶胶简介	(371)
习题	(372)
第15章 高分子溶液	(374)
15.1 高分子化合物的结构特征	(374)
15.2 高分子化合物的相对分子质量	(375)
15.3 高分子溶液的性质	(377)
15.4 高分子溶液稳定性的破坏	(385)
15.5 凝胶	(387)
习题	(391)
附录	(393)
附录一 国际单位制	(393)
附录二 元素的相对原子质量表(1985)	(395)
附录三 基本常数	(396)
附录四 换算系数	(397)
附录五 某些物质的临界参数	(397)
附录六 某些气体恒压热容与温度的关系	(399)
附录七 某些物质的标准摩尔生成热、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准熵及热容(298K)数据	(400)
附录八 某些有机化合物的标准摩尔燃烧热(298K)	(405)
习题参考答案	(406)
参考文献	(413)

第 1 章 热力学第一定律及其应用

1.1 引言

热力学是研究自然界一切能量(如热能、电能、化学能、表面能等)之间相互转化的规律和能量转化对物质性能影响的一门科学。热力学主要是从三个基本定律(热力学第一定律、第二定律和第三定律)演变而来的,这些定律是人类实践经验的归纳和总结,它们的可靠性已被实践证明是毋庸置疑的。

将热力学原理应用于化学过程,形成了化学热力学,其研究和解决的问题是:

(1) 在化学变化或相变化过程中,吸收和放出热多少? 环境消耗或得到功多少? 即变化过程中的能量效应问题。

(2) 在指定条件下,一个变化过程发生的可能性,即变化的方向问题。

(3) 在一定条件下,一个化学过程的产品的产率有多少? 怎样选择最佳工艺条件来提高产品的产率? 即变化的限度问题。

热力学的方法是宏观的,它建立在唯象定律(即由观察和实验总结出来的规律)之上。但是,它的唯象特性也产生了固有的弱点:它仅仅讨论了大量分子的平均行为,对个别粒子的特征无能为力,不能从分子、原子的角度说明变化发生的原因。具体物质的热力学数据,都必须由实验确定,故所得结果的可靠程度要受到实测数据准确性的影响。此外,热力学不考虑时间因素,因而无法回答有关速率的问题。尽管这样,热力学研究方法仍是进行物理化学研究的一种重要方法。其应用范围非常广泛,可用于化学、化工、生物、食品加工、医药等许多方面。

本章主要讨论热力学第一定律和某些推论及它们的应用。

1.2 基本概念与术语

1.2.1 系统与环境

在热力学中,为了明确讨论的对象,我们将所研究的那部分物质和空间称为系统,而将系统以外的、与它密切相关的其余物质和空间称为环境。系统与环境之间有一个明显的或想象中的界面存在。为了研究方便,根据系统与环境之间交换物质和能量情况的不同,将系统分为三种。

1.2.1.1 孤立系统

系统与环境之间既没有物质交换,也没有能量交换,环境系统彼此不影响。

1.2.1.2 封闭系统

系统与环境之间可以通过界面交换能量,而没有物质的交换。但是,这并不意味着系统内部不能因发生化学反应而改变其组成。

1.2.1.3 敞开系统

系统与环境之间可以通过界面进行能量和物质的交换。

例如:一个具有绝热盖子的保温瓶,内装有热水。现以瓶内的热水为系统,瓶加盖使水不能蒸发且保温良好,则形成孤立系统;瓶加盖使水不能蒸发,但保温性能不好,则形成封闭系统;打开盖子让瓶中的热水蒸发掉一些且保温性能也不好,则是敞开系统。

事实上,自然界并无绝对不传热的物质,所以孤立系统完全是一个理想化的系统,客观上并不存在。热力学上有时把系统和环境加在一起的整体看作孤立系统。

1.2.2 系统的性质

在热力学中,用来描述系统状态的各种宏观物理量称为系统的宏观性质。如体积、压力、温度、密度、表面张力、粘度、比热容、热力学能、焓、吉布斯自由能等等。其中一些性质可以直接测定,另一些不能由实验直接测定,但可间接求出。根据这些性质与系统内物质的量的关系,可分为两类。

1.2.2.1 广度性质(或容量性质)

此种性质的数值与系统中物质的量成正比,且具有加和性,例如质量、体积、热容、热力学能、焓等。整个系统的某一广度性质是系统中各部分的该性质之和。

1.2.2.2 强度性质

它是系统的本身特征,其数值与系统中物质的量无关,不具有加和性。例如温度、压力、密度、粘度等。

应当注意,若指定了系统中物质的量后,则广度性质变为强度性质。例如密度、摩尔体积、摩尔热容等就是强度性质。通常广度性质和强度性质之间存在着一定的关系:

广度性质(如体积, V) $\div$ 广度性质(如物质的量, n) = 强度性质(如摩尔体积, V_m)

强度性质(如密度, ρ) $\times$ 广度性质(如体积, V) = 广度性质(如质量, m)

1.2.3 状态和状态函数

状态是系统物理性质和化学性质的综合表现。当系统的一切性质(如组成、温度、压力、体积、密度、粘度等)都具有一定的数值且不随时间而变化时,系统就处于一定的热力学状态。反之,若一个系统处于一定的热力学状态,则该系统的每一物理、化学性质都具有一个确定的数值,所以热力学将各种宏观性质称为状态函数。

系统的状态函数是相互关联的,通常只需要指定其中的几个,其余的随之而定。实验证明,对于一定量的单组分均相系统,只要指定了两个独立的强度性质,其它强度性质也就随之而定[如 $V_m = f(p, T)$];如果再知道系统的总量,容量性质也就全部确定。对于多组分系统,还必须指定其组成。

随着对热力学的讨论不断深入,我们将逐步介绍一些新的状态函数(如热力学能、熵、焓等),但所有的状态函数都有如下特征:

(1) 系统的状态确定后,它的每一个状态函数都有单一的确定值,且与系统如何形成和将来怎样变化无关。

(2) 系统由始态变到终态时,状态函数的变化值取决于系统的始态和终态,与系统在两个状态间所经历的具体途径无关。

(3) 若系统从某一定的状态出发,经过一系列的变化后,又重新回到原来的状态(始态、终态相同),这种变化称为循环过程。显然经历循环过程之后,系统所有状态函数都恢复到原来的数值。即各个状态函数的变化值都等于零。

上述这些状态函数的特征,用数学式表示时,状态函数的微小变化必定是全微分。例如,某状态函数 X 可以表示成另外两个强度性质温度(T) 和压力(p) 的函数,即 $X = f(T, p)$,则 X 的微小变化值可用下式表示:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-1)$$

上式中 $\left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_p dT$ 表示当系统的 p 值不变时, T 值改变 dT 时所引起系统 X 值的变化;第二项则表示 T 值不变,而 p 值改变时所引起 X 的改变。凡是状态函数均具有这一全微分性质。

1.2.4 过程与途径

系统状态发生的任何变化称为过程。具体地说,系统内一个平衡态变化至另一个平衡态,这种变化称为过程。例如,气体的压缩和膨胀,冰的熔化,水的升温、蒸发,化学反应等等,均称进行了一个热力学过程。常见的特定过程有如下一些:

1.2.4.1 等温过程

等温过程是指变化过程中,系统的温度不变(或始态、终态温度相同而中间有波动),并等于环境的温度。即

$$T(\text{始}) = T(\text{终}) = T(\text{环}); T(\text{环}) = \text{常数}$$

1.2.4.2 等压过程

等压过程是指变化过程中,系统的压力不变(或始态、终态压力相同,而中间有波动),并等于环境压力,即

$$p(\text{始}) = p(\text{终}) = p(\text{环}); p(\text{环}) = \text{常数}$$

1.2.4.3 等容过程

等容过程是指变化过程中系统的体积始终保持不变。

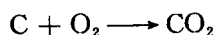
1.2.4.4 绝热过程

绝热过程是指整个变化过程中,系统与环境间没有热的交换,但可有功的传递。

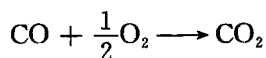
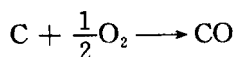
1.2.4.5 循环过程

循环过程是指系统经过一系列的变化后,又回到原来状态(始态、终态相同)。

完成某一指定过程的具体步骤称为途径。例如,碳在氧气中燃烧生成二氧化碳可以一步完成:



也可分成两步进行：



这就是同一过程的两种不同途径,虽然途径不同,但系统均由同样的始态变化至同样的终态,所以,在同一过程所有状态函数的变化值均相同。状态函数的这一特点在热力学上应用十分广泛。

1.2.5 热力学平衡

如果系统的各种宏观性质不随时间而变化,则称该系统处于热力学平衡态。热力学平衡态必须同时包括下列几个平衡：

1.2.5.1 力学平衡

在不考虑重力场的影响下,系统各部分之间及系统与环境之间,没有不平衡的力存在;宏观上看,边界不发生相对移动,系统各部分的压力都相等,这样的平衡称为力学平衡。

1.2.5.2 热平衡

系统内各部分以及系统与环境的温度都相等,如果界面是绝热的,则可以不考虑系统的温度是否与环境的温度相同,这样的平衡称为热平衡。

1.2.5.3 相平衡

物质在各相之间的分布达到平衡,其各相的组成和数量不随时间而改变,这样的平衡称为相平衡。

1.2.5.4 化学平衡

当各物质之间有化学反应时,达到平衡后系统的组成和数量不随时间而改变,这样的平衡称为化学平衡。

热力学中的平衡是动态平衡,因为在平衡态时,每个分子都在不停地运动着,只是运动的某一些统计平均值不随时间改变,这样的平衡称为热动平衡。

1.2.6 热与功

当系统的状态发生变化时,可以有两种不同的方式与环境交换能量,一种为热,一种为功。

1.2.6.1 热

因系统与环境间存在的温度差而在系统与环境间传递的能量称为热(Q)。因此,热是一种传递中的能量,它总是与过程相联系的,热不是系统的性质,也就不是状态函数。我们不能说系统含有多少热,而只能说系统在某一过程中放出多少热或吸收多少热。

热力学的“热”,与物体冷热的“热”具有不同的含义,后者是描述系统温度的高低,物体的温度反映物体内部质点无序运动的强弱。系统与环境的热交换,正是由于系统与环

中的质点无序运动的平均强度不同而引起的一种能量传递形式。

由于能量的传递具有方向性,热力学中以 Q 值的正或负来表示热的传递方向。习惯上规定系统吸热(即能量由环境传到系统) Q 值为正,系统放热 Q 为负值。为了区别状态函数的全微分,所以,微量的热用符号 δQ 表示。

1.2.6.2 功

当系统发生变化时,在系统与环境间除热以外的其它各种形式的能量传递都称为功(W)。与热一样,功是与过程相联系的量。所以,功不是系统的状态函数。与热类似,微量的功用符号 δW 表示。

根据力学的定义,机械功是系统所受到的力,乘以整个系统在力的方向上发生的位移。在热力学过程中,常将功分为体积功($-pdV$)和非体积功(W'), $W = -pdV + W'$,后者为除体积功外的各种功。与机械功相似,这些功的大小也是两项因素的乘积,其一为广义的力,它是做功的强度因素;另一项为广义位移,它是由于系统受到广义力而产生的容量因素的改变。表 1-1 列出了常见类型的功。

表 1-1 几种常见类型的功

功的种类	广义力(x)	广义位移 dy	功 $\delta W = xdy$
机械功	f (力)	dl (位移)	$f dl$
体积功	p (外压力)	dV (体积的改变)	$-pdV$
电功	E (电势差)	dQ (通过电量)	$E dQ$
表面功	σ (表面张力)	dA (表面积的改变)	σdA

在热力学中,规定系统对环境做功为负值,而环境对系统做功为正值。例如,气体膨胀时的体积改变 dV 为正,而气体的功值 $-pdV$ 为负值,反之气体受压缩时, dV 为负,则功值是正值。上述正号、负号的规定是依照最新的国家标准而定的,与过去沿用的规定相反。

1.3 热力学第一定律

1.3.1 能量守恒——热力学第一定律

能量不能无中生有,也不能无形消灭,这一原理早为人们所知。但在 19 世纪中叶以前,能量守恒这一原理还只是停留在人们的直觉上,一直没有得到精确的实验证实。直到 1840 年,焦耳(Joule)和迈耶(Meyer)做了大量的实验,其结果表明,能量可以从一种形式转变为另一种形式,从一个物体传递给另一个物体,但在转化和传递中数量不变。

能量守恒原理是人类长期经验的总结,其基础极为广泛,到现在不论宏观世界还是微观世界都没有发现例外的情形。热力学第一定律就是宏观系统的能量守恒原理。热力学第一定律的说法很多,但都说明一个问题——能量守恒。其中一种说法是:“不供给能量而可连续不断做功的机器叫第一类永动机;经验告诉我们第一类永动机是不可能存在的。”第一定律的另一种说法是:“一个系统在确定的状态下有一定的能量,系统的状态发生变化时,其能量的变化完全由始态和终态确定,而与状态变化的具体途径无关。”这种说法