

— 高等学校教材 —

物 理 化 学

(修 訂 本)

下 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

刘 云 浦 等 修 訂

人 民 教 育 出 版 社

高等学校教材



物 理 化 学

(修訂本)

下 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編
刘云浦等修訂

人 民 教 育 出 版 社

本书是就 1961 年人民教育出版社高教用书編輯部組織选編的“物理化学”試用教科书进行修訂而成的。

本书分上下两册出版,上册包括緒論、物质的聚集状态、化学热力学基础、溶液及相平衡、化学平衡;下册包括电化学、表面現象、化学动力学和催化作用、胶体化学。

本书可作为高等工业学校本科五年制化工类专业的試用教科书,也可供其他有关专业在教学上参考。

参加修訂工作的有天津大学化工系物理化学教研室刘云浦(主修人)、刘子真、李竞庆和韓庆桐等同志。修訂稿承張建侯同志审閱。

物 理 化 学

(修 訂 本)

下 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

刘 云 浦 等 修 訂

北京市书刊出版业营业許可証出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

统一书号 K13010·951 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 6 $\frac{14}{16}$

字数 160,000 印数 62,501—69,500 定价(6) ¥0.70

1961 年 7 月第 1 版 1963 年 8 月第 2 版 1964 年 4 月北京第 6 次印刷

下册目录

第五章 电化学	209
(一)电解质溶液	209
§ 5-1 电导、比电导、当量电导	209
§ 5-2 溶液电导的测定	211
§ 5-3 影响溶液电导的因素	213
§ 5-4 离子的迁移数	215
§ 5-5 离子独立运动定律	220
§ 5-6 电导与离子浓度的关系	222
§ 5-7 电导测定的应用	223
§ 5-8 强电解质溶液理论	226
§ 5-9 电解质溶液的活度及活度系数	230
习题	232
(二)原电池	233
§ 5-10 原电池的电动势	233
§ 5-11 可逆电池和不可逆电池	236
§ 5-12 原电池的热力学	237
§ 5-13 电极电位和电动势	239
§ 5-14 电极的种类	244
§ 5-15 浓差电池	250
§ 5-16 液体接界电位	252
§ 5-17 标准电池	253
§ 5-18 电动势的测定及其应用	254
§ 5-19 化学电源	257
习题	259
(三)电解和极化	261
§ 5-20 电极的极化	261
§ 5-21 超电压	264
§ 5-22 电解时的电极反应	267
习题	269
(四)金属的电化腐蚀作用和防腐法	269
§ 5-23 金属的电化腐蚀	269

§ 5-24 防腐法	271
第六章 表面现象	273
§ 6-1 表面能和表面张力	274
§ 6-2 微小液滴上的饱和蒸气压	275
§ 6-3 亚稳定状态和新相的生成	278
§ 6-4 固体表面上的吸附作用	280
§ 6-5 等温吸附	281
§ 6-6 物理吸附和化学吸附	287
§ 6-7 溶液表面的吸附现象·表面活性物质	289
习题	292
第七章 化学动力学与催化作用	294
(一)化学动力学基础	295
§ 7-1 反应速度及其测定	295
§ 7-2 浓度对反应速度的影响和化学反应的分类	297
§ 7-3 一级反应	300
§ 7-4 二级反应	305
§ 7-5 零级反应	307
§ 7-6 反应级数的测定	308
§ 7-7 复杂反应	312
§ 7-8 温度对反应速度的影响	319
§ 7-9 气体反应的碰撞理论——双分子反应	324
§ 7-10 绝对反应速度理论	329
§ 7-11 溶剂对反应速度的影响	331
§ 7-12 链锁反应	334
§ 7-13 光化反应	337
§ 7-14 确定反应机理的举例	341
§ 7-15 多相反应与扩散作用	343
§ 7-16 流动体系的化学反应	345
(二)催化作用	346
§ 7-17 催化作用的特征	347
§ 7-18 单相催化作用	349
§ 7-19 多相催化——固体表面上的气体反应	351
§ 7-20 多相催化理论	353
§ 7-21 催化剂和影响其活性的因素	358
习题	360
第八章 胶体化学	365

(一) 胶体体系的基本概念和一般性质	367
§ 8-1 胶体体系的分类	367
§ 8-2 胶体体系的制备	369
§ 8-3 胶体体系的运动性质	373
§ 8-4 胶体体系的光学性质	379
§ 8-5 胶体体系的电学性质	383
(二) 憎液溶胶的稳定和聚沉	389
§ 8-6 憎液溶胶胶团的結構	389
§ 8-7 憎液溶胶的聚沉	392
§ 8-8 亲液溶胶对憎液溶胶的保护作用	396
§ 8-9 触变作用	397
(三) 高分子化合物溶液	398
§ 8-10 高分子溶液的粘度	398
§ 8-11 盐析作用	402
§ 8-12 胶凝作用及脱水收缩	404
§ 8-13 凝胶的溶胀	405
(四) 乳状液和泡沫	406
§ 8-14 乳状液	406
§ 8-15 泡沫	410
附录 I 一些常用的物理常数和单位转换当量数	412
附录 II 某些物质在标准条件下的基本热力学性质	412
附录 III 某些有机化合物在标准条件下的基本热力学的性质	415
附录 IV 某些物质的恒压热容和温度的关系	416
附录 V 国际原子量表	418
附录 VI 四位对数表	419

第五章 电化学

本章主要討論电解质溶液、原电池(由化学能轉变为电能)及电解(由电能轉变为化学能),最后簡單介紹一下电化腐蝕和防腐。

(一)电解质溶液

§ 5-1 电导、比电导、当量电导

根据导电机构, 导电体可分为两类。第一类是电子导电体, 例如金属、合金、石墨和某些固态金属化合物等等, 它們依靠自由电子(电子气)的运动而导电。当电流通过时, 导体本身不发生任何化学变化。第二类是离子导电体, 如各种电解质溶液和熔化状态的电解质, 它們依靠离子的运动而导电。导电时发生化学变化。

把两个电极插入电解质溶液中, 并将其与一外电源相联接。与电源负极相接的电极称为阴极, 与正极相接的电极称为阳极。当通电时在电极表面上发生化学变化, 在阴极上发生还原作用, 即吸收电子的作用; 在阳极上发生氧化作用, 即放出电子的作用。上面这种过程称为电极反应。在溶液中, 阳离子向阴极迁移, 阴离子向阳极迁移(见图 5-1)。离子的迁移和电极反应是电解质导电时的基本现象。

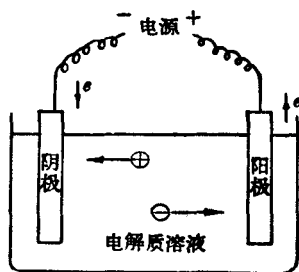
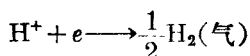


图 5-1 电解质溶液的导电机构

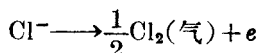
上面把电源的电极称为负极和正极, 把电解池的电极称为阴

极和阳极，这是采用了不同的命名方式。无论对化学电源或电解池，凡在其上进行还原反应的电极称为阴极，进行氧化反应的电极称为阳极；有时又依电位的高低，分之为正极及负极。这样，电解池的阴极即为负极，而阳极即为正极；对于电源，阴极则为正极，而阳极则为负极。本章所注意的是电极反应，故主要是根据电极反应的性质采用阴极和阳极的名称。

电极反应的性质可以因溶液浓度、电极材料、温度等的不同而有差别(这些因素留待以后讨论)。当应用惰性电极在足够浓的盐酸溶液中通电时，则阴极上的反应是



在阳极上的反应是



因此，由电源传来的电子在阴极上因 H^+ 的还原而消失，同时 Cl^- 将电子移交阳极。

当电流 I 通过任一导体时，总要产生一定的电位降 E 。这说明任何导体都有一定的电阻 R 。物质的导电能力可以用电阻的倒数来表示，设 L 表示电导，根据欧姆定律

$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{E} \quad (5-1)$$

如果 R 的单位为欧姆，则 L 的单位为 $1/\text{欧姆}$ ，又称姆欧。显然，如导体两端的电位差为 1 伏特时，则每秒通过的电流在数值上等于它的电导。若导体具有均匀截面，则其电导与截面 A 成正比，与长度 l 成反比，即

$$L = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (5-2)$$

式中 κ 是比例常数，称为该物质的比电导，即单位长度、单位截面

物体所具有的电导。 χ 的单位为欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 。

对电解质溶液而言,取面积为1厘米 2 的两片平行电极,相距1厘米,中间放置1厘米 3 溶液时所表现出来的电导称为该溶液的比电导。

对于电解质溶液,更常用的是当量电导。在相距1厘米的二片平行电极间,放置含有1克当量电解质的溶液所表现出的电导,称为该电解质的当量电导,用 λ 表示。

显然,当量电导 λ 与比电导 χ 的关系可表示如下:

$$\lambda = \chi \frac{1000}{N} \quad (5-3)$$

N 为溶液的当量浓度。故 $\frac{1000}{N}$ 实际上等于以毫升数表示的冲淡度,即含有1克当量电解质溶液的毫升数。

因为 χ 的单位为欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}$,而 $\frac{1000}{N}$ 规定为1克当量的毫升数,故当量电导的单位为欧姆 $^{-1}$ ·厘米 2 ·克当量 $^{-1}$ 。克当量 $^{-1}$ 由当量电导名称本身所决定,所以可以省去,因而当量电导的单位常写为欧姆 $^{-1}$ ·厘米 2 。

有时也采用克分子电导的概念。如果在式(5-3)中用克分子浓度 c 代替 N 时,则称为克分子电导。克分子电导是相距1厘米的两片电极间放1克分子电解质的溶液时所表现出的电导。

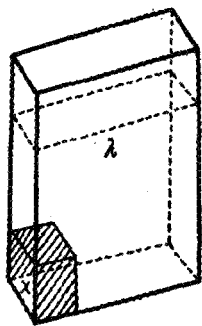


图 5-2 当量电导示意图

§ 5-2 溶液电导的测定

电导是电阻的倒数。因此,测量电解质溶液的电导,实际是测量其电阻。测量溶液的电阻可利用惠斯顿电桥,但是不能应用直

流电,因直流电通过电解质溶液时,将由于电解使电极附近溶液的浓度改变,并会在电极上析出产物且产生反电动势。因此一般采用适当频率的交流电源并用面积足够大的电极(在铂电极表面镀一层铂黑)。

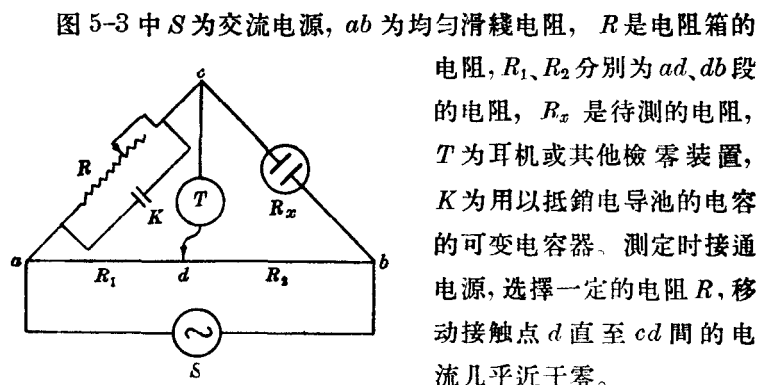


图 5-3 测量溶液电阻的交流电桥

电桥平衡时,则

$$\frac{R}{R_x} = \frac{R_1}{R_2}$$

故

$$R_x = \frac{R_2}{R_1} R = \frac{db}{ad} R$$

根据式(5-2),所测溶液的电导为

$$L = \frac{1}{R_x} = \chi \cdot \frac{A}{l}$$

其比电导为

$$\chi = \frac{l}{AR_x}$$

对于一固定的电导池, l 和 A 都是固定的, 即 $\frac{l}{A}$ 为一常数, 这个

当 cd 间无电流通过, 即

常数称为电池常数。此常数可用一已知比电导的溶液盛于该电导池中测量其电阻而求得。测知此电池常数后，把待测溶液置于同一电导池中测其电阻，即可求得该溶液的比电导。由测得的比电导，根据式(5-3)即可算出当量电导。

§5-3 影响溶液电导的因素

假若在同一电导池中测量同容积的不同电解质溶液的电导，并且在两极间所加的电压不变，则在单位时间内通过电解质溶液横截面的电量愈多，电解质溶液的导电能力也就愈强。电解质溶液的导电是借助于离子的。因此，其导电能力决定于离子的浓度，离子在电场中的运动速度，以及离子所带电荷的数目（即离子的价数）。离子的浓度愈大，离子的运动速度愈快，或离子所带电荷愈多，则其导电能力就愈强。

由此可见，如果溶液的电解质固定，那么凡是与溶液中离子浓度及离子的运动速度有关的因素，都将影响溶液的电导。例如，当升高温度时，常常能够增加溶液的电导。这主要是由于温度升高，溶液的粘度降低，离子的溶剂化作用减弱，从而使离子的运动速度增大。又如，当应用不同的溶剂时，由于它们具有不同的粘度和不同的介电常数等，所以溶液的电导就不会相同（本章中一般讨论的为水溶液）。改变溶液浓度，对溶液电导的影响是很显著的。由于这一问题具有重要意义，下面我们就进行讨论。

首先研究溶液的浓度对比电导的影响。图5-4表示25°C时某些电解质溶液的浓度与比电导的关系。在表

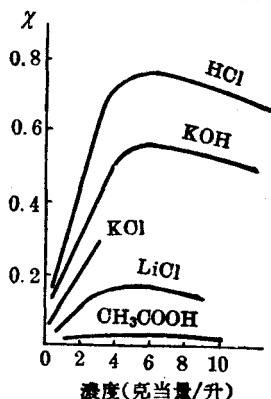


图5-4 比电导与浓度关系

示这种关系的曲线上常常出现最高点。这说明随着溶液浓度的改变,离子的浓度和运动速度都将发生变化。在較低的溶液浓度范围内,随着浓度的增大,单位体积中离子的数目增多,因而比电导随之增大。但是当溶液浓度足够大时(只有易溶的电解质才有这种情况),那么随着溶液浓度的继续增加,对于弱电解质来说,由于电离度(已电离的分子数对溶液总分子数之比)将大大降低,反而引起离子浓度减小(因电离度减小,对离子浓度的影响超过增加溶液中电解质的总浓度对离子浓度所发生的影响),或者在强电解质溶液中由于离子间相互作用的影响显著增大,也会使溶液的比电导随之减小。

根据上面的讨论,可见比电导与浓度的关系是比较复杂的。因而在电化学中常引用当量电导或克分子电导的概念。这样,我们所考虑的不是单位容积内的离子数目,而是含有一定量电解质的整个被测定溶液中的离子数目。因此,溶液浓度的改变对当量电导或克分子电导的影响,在任何浓度范围内,只是由于电解质的电离度的改变影响了离子的浓度,或在强电解质溶液中由于离子间相互作用力的改变影响了离子的运动速度。

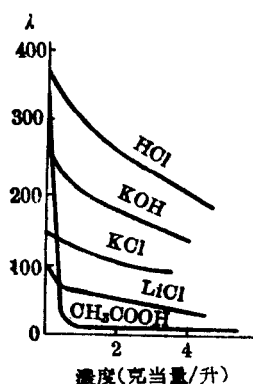


图 5-5 当量电导与浓度关系

图 5-5 中示出几种电解质的当量电导与浓度的关系。可以看出,当量电导总是随着浓度的冲淡而增加。在这里溶液的冲淡并不使参与导电的电解质减少。对弱电解质而言,离解度随着浓度的冲淡而增加,参加导电的离子加多,故电导增大。对强电解质而言,浓度大时,离子间的引力增大,因而离子的运动速度减小,故电导下降。

对于很稀的强电解质溶液,柯尔拉

烏希(Kohlrausch)根据实验得出当量电导与浓度的平方根之间的直线关系,可表示如下式:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (5-4)$$

式中 λ_0 和 A 都是常数。图 5-6 表示出这种关系。 λ_0 可以用外推法求出,即把直线向左延长,在纵坐标上的截距即为 λ_0 值。 λ_0 称为无限稀释时的当量电导,或称为极限当量电导。从图上可看出,对于弱电解质醋酸而言,不能应用(5-4)式。

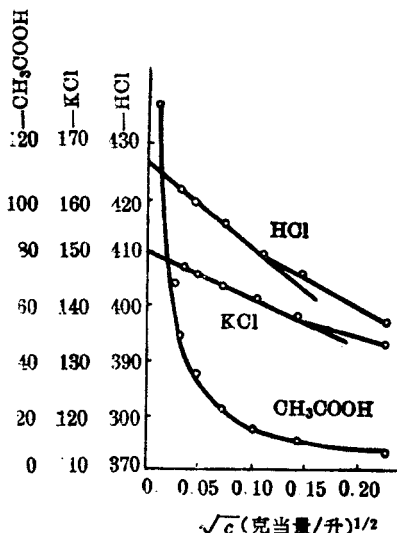


图 5-6 λ 与 $\sqrt{c}$ 的关系

§ 5-4 离子的迁移数

前面曾经提到,离子的迁移和电极反应是电解质导电时的基本现象。电极反应将在后面讨论,现在我们先讨论离子的迁移现象。

电解质溶液所以能导电,是由于离子在电场中运动的结果。当电流通过时,阴阳离子都参加导电,阴离子向阳极迁移直接起输送电子的作用,阳离子向阴极迁移相当于负电荷的逆向流动。由于阴离子和阳离子的速度在一般情况下是不相同的,所以它们输送的电量也不相同。下面就图 5-7 根据电解质溶液的导电机构来进行分析。

设溶液中只有一种能离解为一价阳离子 (+1) 和一价阴离子 (-1) 的电解质,此阳离子的数目等于阴离子的数目。假定溶液中有假想的两个界面把溶液分成阴极区、中间区、阳极区三个部分。当通电后,这两种离子就朝不同的方向迁移 (如图中 I)。设阴离

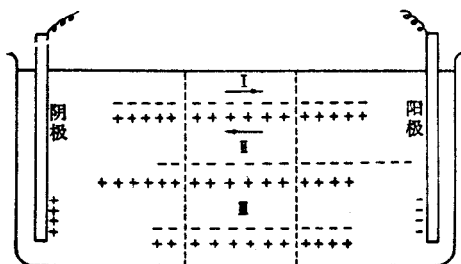


图 5-7 离子迁移的图解

子的迁移速度为阳离子的三倍。当一个阳离子向左迁入阴极区Ⅰ时,就有三个阴离子由该区迁移出去。相反的,在阳极区有一个阳离子迁移出去,就有三个阴离子迁移进来。在中间区进出的离子数目相等(如图中Ⅱ)。结果在阴极区多余出的四个阳离子到阴极去放电,而在阳极区多余出的四个阴离子到阳极去放电,这时溶液仍然保持电中性(如图中Ⅲ)。可以看出,通电的结果在阴极区减少三对离子,而在阳极区仅减少一对离子。由此可得如下的结论:

(1)离子迁移速度的不同,使在两极区减少的电解质的量不相等。如以 v_+ 和 v_- 分别表示阳离子和阴离子的速度,则阳极区减少的电解质和阴极区减少的电解质之比等于 v_+/v_- ; (2) 通过溶液的电量等于阴阳两种离子迁移电荷之和,在上例中为 $1+3=4$ 个电子的电荷量。

一种离子迁移的电量与通过溶液总电量之比称为该离子的迁移数,以符号 t 表示。

$$\left. \begin{aligned} \text{阳离子迁移数 } t_+ &= \frac{\text{阳离子迁移的电量}}{\text{总电量}} \\ \text{阴离子迁移数 } t_- &= \frac{\text{阴离子迁移的电量}}{\text{总电量}} \end{aligned} \right\} \quad (5-5)$$

很明显,迁移数是一个分数,并且 $t_+ + t_- = 1$ 。

从上面的讨论可以看出,离子运动的速度愈大,迁移电量就愈

多, 迁移数也愈大。現在我們詳細地討論迁移数与速度的关系。設在截面积为 A 厘米² 的圆玻璃筒中, 盛有电解质溶液, 筒的两端有两个金属电极, 它們之间的距离为 l 厘米, 电位差为 E 伏特 (见图 5-8)。設在此电压下阳离子及阴离子的运动速度分别为 v_+ 及 v_- , 每毫升溶液中阳离子和阴离子的数目为 n_+ 和 n_- , 它們的价数为 Z_+ 和 Z_- , 电子的电量为 e_0 。今在溶液中取任意截面 MM' 。

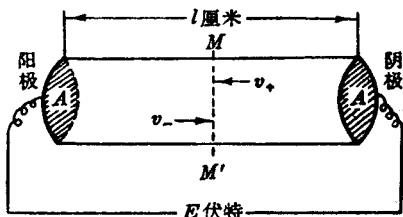


图 5-8 电解质导电图解

每秒钟向左迁移的阳离子数 $= v_+ \cdot A \cdot n_+$

每秒钟向右迁移的阴离子数 $= v_- \cdot A \cdot n_-$

故

每秒钟内阳离子所迁移的电量 $= v_+ A n_+ \cdot Z_+ e_0$

每秒钟内阴离子所迁移的电量 $= v_- A n_- \cdot Z_- e_0$

通过溶液的电流 $= v_+ A n_+ Z_+ e_0 + v_- A n_- Z_- e_0$ (5-6)

由此得

$$t_+ = \frac{A e_0 n_+ Z_+ v_+}{A e_0 (n_+ Z_+ v_+ + n_- Z_- v_-)} \quad (5-7)$$

因为溶液是电中性的, 所以 $n_+ Z_+ = n_- Z_-$, 代入上式, 简化后得:

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{v_+}{v_+ + v_-} \\ t_- &= \frac{v_-}{v_+ + v_-} \end{aligned} \quad (5-8)$$

同样可得:

由上可見, 同一种离子若在不同的电解质溶液中, 其迁移数并不相同。例如在同浓度的 KCl 和 $NaCl$ 溶液中, Cl^- 的迁移数不同。

外加的电压影响离子的运动速度。因此, 为了便于比較起見,

离子的速度常常是指电位梯度为 1 伏特/厘米时而言。对于一定离子在指定溶剂中, 电位梯度为 1 伏特/厘米时的速度称为离子的淌度, 但須注意, 虽然外加电压影响离子的运动速度, 但是它一般并不影响离子的迁移数。这是由于当外加电压增加时, 阴阳两种离子的速度都成比例增加。很显然, 如其他条件发生变化而使两种离子的速度不是成比例地改变, 则必将影响离子的迁移数。例如当温度或溶液的浓度发生变化时, 都会影响离子的迁移数。

迁移数的测定通常有两种方法: 一种是直接观察离子的移动速度; 另一种是根据电解后两极区电解质的量的变化来推算。下面我们讨论后一种方法。

由图(5-7)的分析, 可以得到下面的结论:

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{\text{阳离子迁出阳极的克当量数}}{\text{任一电极反应的克当量数}} \\ t_- &= \frac{\text{阴离子迁出阴极的克当量数}}{\text{任一电极反应的克当量数}} \end{aligned} \right\} \quad (5-9)$$

根据法拉第定律可知, 每通过电解池的电量为 1 法拉第时, 两极上各有 1 克当量的离子放电。电极反应的克当量数等于通过电解池的法拉第数。因此

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{\text{阳离子迁出阳极的克当量数}}{\text{通过电解池的电量的法拉第数}} \\ t_- &= \frac{\text{阴离子迁出阴极的克当量数}}{\text{通过电解池的电量的法拉第数}} \end{aligned} \right\} \quad (5-10)$$

根据上式, 由实验方法可以求得两种离子的迁移数。式(5-9)、式(5-10)、式(5-5)是一致的。

用电解法测定离子的迁移数, 应使阴阳两极区里的溶液易于分开而不致相混, 图 5-9 表示在实验室中用以测定离子迁移的仪器。电解后夹紧管夹, 取出阳极管或阴极管中的溶液, 分别测定其离子浓度的改变, 并由电量计测知通过的总电量, 即可由式(5-10)

求得 t_+ 或 t_- 。因 $t_+ + t_- = 1$ ，故求得某一离子的迁移数后，另一离子的迁移数亦可算出。

例：置两银电极于硝酸银溶液，然后进行电解。溶液的浓度在电解前为 0.04356 克分子/1000 克 H_2O ，电解后，取出阳极区的溶液，进行定量分析，结果共有 23.14 克水和 0.001391 克分子硝酸银。通过溶液的电量测得为 0.000723 法拉第，计算 Ag^+ 及 NO_3^- 的迁移数。

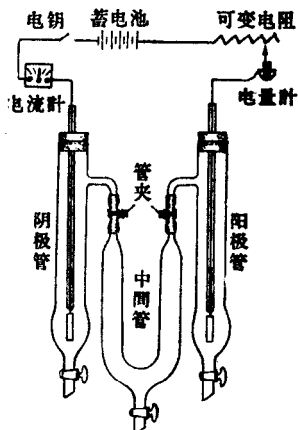


图 5-9 测定离子迁移数的装置

解：用银电极电解 $AgNO_3$ 溶液时的电极反应为：



在阳极区电解前 Ag^+ 的量是

$$\frac{0.04356}{1000} \times 23.14 = 0.001008 \text{ 克当量}$$

在阳极区电解后 Ag^+ 的量是 0.001391 克当量。

电解时从阳极上溶解入溶液的 $Ag^+ = 0.000723$ 克当量。

设 x 为从阳极区向外迁出的银离子克当量数。如在阳极区对 Ag^+ 作物料衡算，应有下面的关系：

$$0.001008 + 0.000723 - x = 0.001391$$

$$x = 0.000340$$

故

$$t_{Ag^+} = \frac{0.000340}{0.000723} = 0.470$$

因而

$$t_{NO_3^-} = 1 - 0.470 = 0.530$$