

高等学校教学用书

物理化学及胶体化学

下 册

И. А. 卡布路考夫等著



高等教育出版社

高等学校教学用书



物理化学及胶体化学

下 册

И. А. 卡布路考夫等著
虞 宏 正 等 译

高等教育出版社

本书系根据苏联农业出版社(Государственное издательство сельскохозяйственной литературы)出版的卡布路考夫(И. А. Каблуков)、加朋(Е. Н. Гапон)、格林迭尔(М. А. Гриндель)合著,加朋主編的“物理化学及胶体化学”(Физическая и коллоидная химия)1949年第四版(修訂版)譯出。原书經苏联高等教育部审定为高等农业学校教科书。

下册內容共十章,由第十二章起属于胶体化学部分。原书第十一章(§ 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),第二十章系加朋执笔;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),第十九章系格林迭尔执笔。

参加本书翻譯和校訂工作者有西北农学院虞宏正、石声汉,西北俄专李萃麟,西北大学李軾、陈运生等同志。

本书原由商务印书館出版,自1959年7月起改由本社出版。

物理化学及胶体化学

下 册

И. А. 卡布路考夫等著

虞宏正等譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第054号)

商务印书館上海厂印刷 新华书店发行

統一书号 13010·577 开本 850×1168 1/32 印張 84/16

字数 197,000 印数 1,001—2,700 定价(4) 0.80

1953年12月商務初版(共印15,000册)

1959年7月新1版 1960年2月上海第2次印刷

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 酸與碱的電位滴定	
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 電泳的速度 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 叔爾最一哈代法則 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響 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,溫度及時間的影響 電解質對於膠凝的影響	
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	

第十一章 電動勢

電能的獲得

§ 1. 電能可由其他各種形式的能轉變得來。

且不說大家所熟知的由機械能產生電能的方法（如發電機電軛子的轉動，或簡單的摩擦等），加熱或冷卻兩種金屬線的聯結點，便可直接將熱能變成電能，在這種基礎上，建立了測高溫所用的熱電偶，及複雜電偶；電能可直接由輻射能發生，表現在某些結晶，例如水晶與螢石，受輻射而荷電，用紫外線照射，也可使金屬荷電。

化學能也可以變為電能，這事情就是在電化學中所討論的。

§ 2. 化學能可藉電池變為電能。

伏特確定所有金屬可以列成“電位序”。

Zu, Fe, Cu, Ag, Au。

把這些金屬中任何一對，放入規定的溶液中，在序左端的金屬，就帶負電，右端的帶正電。

在電池中，電流隨着化學反應發生。例如在丹聶爾(Daniell)電池中，把銅片浸入銅鹽溶液，鋅片浸入鋅鹽溶液。如將金屬片彼此聯結，並且聯上伏特計，則伏特計就指出電池應有的電動勢。在外電路中電流，是由銅向鋅流動。與電池的活動同時，就有鋅的溶解及銅的沉澱發生，即發生化學反應：



丹聶爾電池是可逆的，即當電流在逆向流過時（由鋅到銅），化學過程便向相反方面進行：



用抵償法測定電動勢

§ 3. 在進一步說明理論的原理之前，先指出如何用實驗方法，來測定某線路的 E 。

用敏感的電流計測定電動勢為測定電動勢的方法之一，但不十分精確。

依歐姆定律：

$$I = \frac{E}{R_1 + R_2},$$

其中 R_1 ，為線路內阻， R_2 為外阻。

引用的 R_2 ，是這樣的大，致使電池內阻成為可忽略的量。假如有電動勢為已知的電池，則先把它聯在線路中，而後再將電動勢未知的電池聯入，按電流計指針的偏轉即可以算出所求的未知電池的 E 。

抵償法可得到更正確的結果。這個方法是，把未知電池的電動勢用方向相反的已知電動勢精確地抵償，結果，使在外部電路中被調節的某一段無電流通過。

在實驗裝置中，使用測量尺（圖 54），將尺的兩端與蓄電池兩極聯

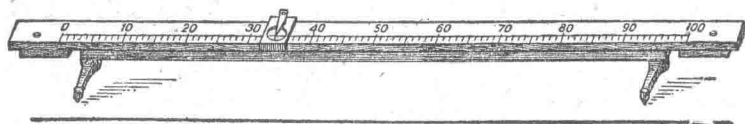


圖 54. 測量尺。

結。這時在尺的 A 、 B 兩端即產生順尺的導線而減少的電位差(圖 55)。

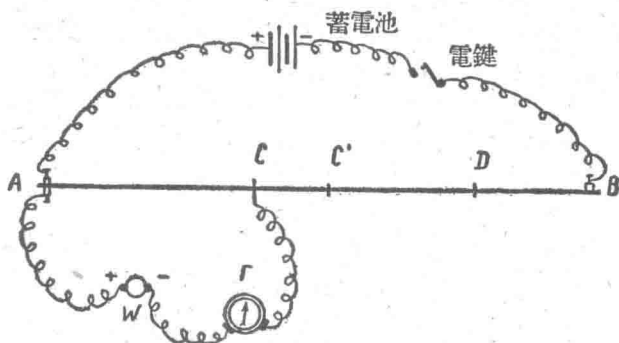


圖 55. 抵償法裝置中各部分的布置圖。

假如把與蓄電池同符號的已知電池的一極連到線的一端例如 A ，其另一極與測量尺上的活動接觸點聯結，則在一定位置的連結當 A 與 C 兩點間的電位差，與已知電池的電動勢相等時，在小的線路 AWC 上，將無電流通過。關於這一點我們可由插入這一線路中的電流計來測知。

無電流時，電流計的指針，靜止不動。

假定沿導線和尺，電位是均勻下降的，則可算出蓄電池的 E_A ：

$$E_A = E_W \frac{AB}{AC},$$

以未知的電池代替已知的 E_W ，聯入電路，並求得在小的線路無電流通過時的 C' 點，即可得到 E_x 。

根據上述情形，得：

$$E_A = E_x \frac{AB}{AC'};$$

由此得：

$$E_x = E_W \frac{AC'}{AC}.$$

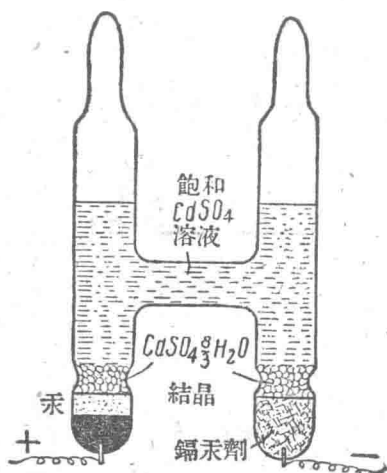


圖 56. 韋斯頓電池。

裝置的各部分，可依第 56 圖配備，其中 AB 為測量尺， I 為電流計， W 為已知的電池，

通常用韋斯頓 (Weston) 電池 (第 56 圖)，作已知電動勢的電池。韋斯頓電池由 12.5% 的鎘汞齊作一電極，以純汞作另一電極。在汞極上，攤一層由硫酸亞汞、金屬汞、及飽和的硫酸鎘溶液所和成的糊。兩個電極上，注滿含有結晶硫酸鎘的硫酸鎘飽和溶液。

如上所述的韋斯頓電池其電

動勢為：

$$E_W = 1.01830 - 0.000038(t - 20) \text{ 伏特。}$$

電動勢發生的位置

§ 4. 從物理學基礎課程中，我們知道，電動勢發生於物理地及化學地不同物體的接觸面上。所以在封閉的電池中，有四個發生電位差的地方：

- 1) 銅與硫酸銅之間；
- 2) 硫酸銅與硫酸鋅之間；
- 3) 硫酸鋅與鋅之間；
- 4) 鋅與銅之間。

在金屬與該金屬鹽的溶液間接觸面上的電位差，稱為電極電位，正電極的電位用 e_1 表示，負極用 e_2 表示。兩金屬接觸面上的電位差，稱為

接觸電位用 e_k 表示。兩溶液間接觸面上的電位差，稱為擴散電位差，以 e_d 表示。

因此原電池的電動勢為：

$$E = e_1 - e_2 \pm e_k \pm e_d \quad (\text{I})$$

至於接觸電位，則可以把它當作一個恒定的加數計入 e_1 及 e_2 的算式中，因之，如果利用電極電位的相對值，則在測定它們時，它已被考慮了進去。所以在以後可不作接觸電位的研究。擴散電位，有時是原電池電動勢的較大部分，所以或者算出，或者在兩個電極間插入中間電解質將它消除。爲了不計算擴散電位，曾作出消除它的方法。這個方法就是在兩個半電池之間插入中間電解質。實驗證明，假如用氯化鉀的飽和溶液，或硝酸鉍的濃溶液（5N）作中間電解質，則擴散電位降低到 1—2 毫伏特以下。在實驗室實驗時，主要用氯化鉀。在插入中間電解質（ $e_d = 0$ ）時得：

$$E = e_1 - e_2 \quad (\text{II})$$

我們可以看到，線路電動勢的計算，可歸結爲電極電位的計算。

電動勢發生的學說

原電池滲透學說

§ 5. 1889 年納恩斯特提出了接觸的導體體系中電動勢發生的學說。這一學說可稱爲電池滲透學說。

納恩斯特根據一切物質都能溶解故金屬亦能溶解的原理，並假定後者溶解時，到溶液中去的是原子而是正離子，至於電子則仍留在金屬塊中，使它帶上負電。由於這個電荷，在金屬與正離子之間，發生靜電吸引，它給金屬的溶解作了一個限度，當金屬的“溶液張力”，與正離

子返回到金屬的力量到達平衡時。

促使金屬原子以離子形式轉入溶液中的力量，稱為電解溶液張力。因為轉入溶液的金屬原子，自己帶有正電（或為正離子），則溶液便得到正電荷，而浸在溶液中的金屬，得到了負電荷。因為異性電的互相牽引，兩種電荷集中在金屬與液體接觸面的附近，形成了所謂雙電層，而它就引起了金屬與液體間的電位差，（圖 57）。

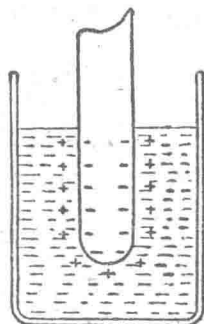


圖 57. 雙電層。

液體如為純水（純酒精等），則所有金屬遣出正離子後，自己帶有負電。各種金屬電荷量各自不同，與它們“溶液張力”的大小有關，因為溶液張力愈大，則有愈多的陽離子離開金屬而分佈在雙電層中，在金屬塊中的“賸餘的”電子就愈多，液體與電極間的電位差也就愈大。

雙電層，不是靜態的平衡，而是動態的，即在雙電層形成後，金屬仍繼續向水中遣出正離子，但是單位時間中也就有同等多的離子，由溶液中回到金屬上。

假如金屬所浸入的溶液已含有某種濃度的該金屬的正離子，則金屬與溶液間，在不同於金屬和純溶劑間的另一電位下達到平衡，其原因是在溶液中已有正離子，依照它們所引起的滲透壓向金屬上沉積，並中和在金屬上的電子。

假如這樣製備各種金屬鹽的溶液，使正離子的濃度相等，因而滲透分壓 p 也相等，再將用各該金屬作成的電極浸入這些溶液中，則在這種場合發現並不是全部金屬都是對溶液帶負電的。

由於所有溶液中正離子的滲透分壓均相等，故從其中向各種金屬單位表面沉積的正離子數也相等，但是因為各種金屬的溶液張力不同，

故由單位面積遣出不同量的，而在每種場合中均與這一金屬的溶液張力 P 成正比的正離子數，

這裏的基本情況，可能有三種；即：

1) $p < P$ ，即 $p - P < 0$ 。在這種場合，從金屬遣出的正離子，比由它的鹽溶液中澱積下來的多。這時金屬帶有負電荷，但是比它在純水中所帶的負電荷小。

2) $p = P$ ，即 $p - P = 0$ 。在這情況下，從溶液中澱積到單位面積金屬上的正離子，等於同一面積中遣入雙電層的正離子。這時溶液與金屬間的電位差等於零。

3) $p > P$ ，即 $p - P > 0$ 。在這種情況下，澱積到單位面積金屬上的正離子，比金屬本身可以向雙電層遣出的正離子多，——金屬對溶液帶有正電。

這些關係的圖解，見圖 58。

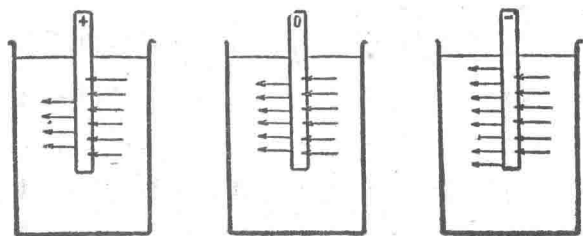


圖 58.

各種金屬的溶液張力，彼此可以按照它們對自己正離子的克分子溶液所取得的電位來相互比較。這些電位，稱為標準電位。以後我們用 e_0 表示。

P 不等於 p 時，則同一金屬對電解質溶液的電位，由於濃度不同，因之溶液中正離子滲透分壓也不同，而有不同的數值。

假定製備兩個溶液，其中之一，正離子分滲透壓為 p ，另一個為 p_1 ，而且彼此間的關係為：

$$p_1 < p < P.$$

這個相互關係表明：1) 兩個溶液中，從電極上遺出的正離子，比溶液中澱積上去的多，所以兩溶液中的金屬，均帶負電；2) 由 $p_1 < p$ 的第一

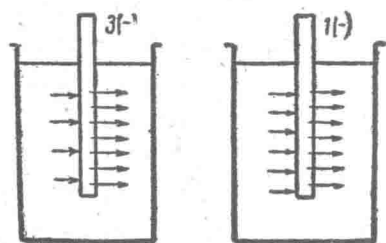


圖 59.

一溶液中，澱積在金屬表面上的正離子，小於由第二溶液所澱積的。這就是說，在第二溶液中，金屬對溶液的負電荷，不像第一溶液中那麼大。情況如圖 59。

很明顯的，因為同一鹽類的溶液，可以製成不同的濃度，故各

對應金屬對這些溶液，有不同電位，而且浸在正離子濃度較高的溶液中的金屬常得到較高的正電位。

實驗證明，某些金屬，如銀、銅、金、汞以及其他“貴”金屬，在自己的鹽溶液中，帶有正電，另一些，如像鐵、鎂、鋅在自己的鹽溶液中，帶有負電。

所以，如銅電極，浸入銅離子濃度逐漸加高的溶液中，則電極的電位絕對值，逐漸增高；假如用在其溶液中帶有負電的金屬，例如鋅，作成電極，浸入濃度漸增的溶液中，則電極電位（負的）的絕對值減少。

納恩斯特的基本公式

§ 6. 如注意到前節所說明的，就不難得出，金屬與其鹽溶液接觸面上電位突變的數學公式。上面已經指出，在這個地方所發生的電位突變，稱為電極電位。我們規定按照由金屬到溶液的方向來測定電極電

位。很明顯地，依照由溶液向金屬的方向測定電極電位時，則得數值相等而符號相反的量。

我們以 P 表示被溶金屬的電解溶液張力，而以 p 表示浸有金屬片的溶液中，同一金屬正離子的滲透分壓。

由於電解溶液張力，金屬片遣入溶液的正離子數量，與 P 成正比例。

我們讓外界電源的電流這樣通過，使一克分子量的正離子，從溶液中析出，澱積到片上，並求所完成的功的公式。

功可用兩種方法表示：1) 電化學單位——電流功；2) 機械單位。

假如溶液中正離子為 n 價，對於沉積 1 克分子量正離子，就需要 nF 庫倫的電，假如電極電位為 e ，則澱積的功為：

$$A = nFe.$$

當由電極分出離子時，則其張力由 P 降至 p ，這時所完成的功，即等於氣體由壓力 P 轉向壓力 p 的功；可以設想，過程是這樣完成的：首先離子溶解，由張力 P 轉向滲透壓 P 而並不作任何外功，然後滲透壓力，由 P 降至 p ，而對 1 克分子量離子完成的功為 $A = RT \ln \frac{P}{p}$ （以熱單位計），1 克分子量的正離子澱積的功，即為 $A = RT \ln \frac{p}{P}$ ，由此得：

$$nFe = RT \ln \frac{p}{P}; \quad e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{P}. \quad (\text{III})$$

因為貴金屬有很小的電解溶液張力，對於它們 $p > P$ ，故

$$\frac{p}{P} > 1, \quad \ln \frac{p}{P} > 0,$$

e 為正值；對於非貴金屬， $P > p$ ，分數 $\frac{p}{P} < 1$ ， $\ln \frac{p}{P} < 0$ ，而 e 為負值。

在許多方面作計算時，不用正離子的滲透分壓，而用它的濃度 c 較為方便。為求得相應的公式，我們可以回想一下由於留在金屬片中的電

子，與轉向溶液中的正離子間的靜電引力，後者便排列在與金屬片接近的薄層上而造成用 C_0 所表示的濃度。

就是：

$$P = RTC_0$$

$$p = RTc;$$

此時：

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C_0}, \quad (\text{IV})$$

其中 C_0 為該金屬所特有的常數。

變為常用對數時得：

$$e = \frac{2.303 RT}{nF} \lg \frac{c}{C_0}, \quad (\text{V})$$

其中 2.303 為變自然對數為常用對數的因數。

考慮到 $R = 8.31$ 焦耳， $F = 96500$ 庫侖時，則得：

$$e = 0.0001983 \frac{T}{n} \lg \frac{c}{C_0}, \quad (\text{VI})$$

或代入符號 $0.0001983 T = \xi$ ，則式(VI)變為：

$$e = \frac{\xi}{n} \lg \frac{c}{C_0}. \quad (\text{VII})$$

因為正離子濃度，可由電解質濃度及其離解度測定，而 T ——用溫度計測定，故有了已知的正離子的原子價，要計算電極電位，只需求得 P 或 C_0 。

然而公式(VII)，可以這麼改變，使常數 C_0 作為一個加數歸入所謂標準單位中。公式(VII)改寫為：

$$e = \left(-\frac{\xi}{n} \lg C_0 \right) + \frac{\xi}{n} \lg c, \quad (\text{VIII})$$

我們可以看出，括弧中的項，是金屬離子濃度爲一時的電極電位；在 $c=1$ 時的電極電位，稱爲標準電位(e_0)：

$$e_0 = -\frac{\xi}{n} \lg C_{0.} \quad (\text{IX})$$

公式(VIII)的最後形式，爲：

$$e = e_0 + \frac{\xi}{n} \lg c \quad (\text{X})$$

因此，就必須測定以伏特爲單位的標準電位。

濃差電池

§ 7. 上述的見解以及公式的研究，一致地都得到這樣的結論，就是將物理性質與化學性質相同的同一金屬，作成兩個電極，浸在不同濃度 c_1 與 c_2 的溶液中，構成的電池，可得到電動勢。或兩個電解質的物理性質與化學性質全同，金屬亦相同，而設法使金屬的電解溶液張力不同，也能構成電池，得到電動勢。這種方法，大家都知道，就是電極不用純金屬，而用濃度不同的汞齊作成。如電極爲氣體的，使氣體在不同的壓力下飽和金屬片，則它的溶液張力也可以變動。

這兩種類型電池中的電動勢，都由於濃度的差異而發生，這樣的電池，稱爲濃差電池。

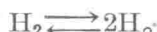
氣體電極電池

§ 8. 利用鉑能吸收各種氣體的性質，可以作成氣體電極。此時，好像得到了氣體與鉑所成的合金。這種合金像較賤的組分（在這種情況下，即爲被吸收的氣體）一樣的作用着。

爲要製作氣體電極，應將通常發光的鉑片，用電解法，蓋上一層細

的鉑粉，即“鍍鉑”電極。將這樣的電極，一半浸在電解質中，另一半露在
想用以飽和鉑的氣體中。在電解質上的氣體，可以有任何不同的壓力，
因此，在鉑上氣體的溶解情形，也不一樣，氣體的電解溶液張力，如氫的
電解溶液張力，也不一樣：一個電極的 P_1 ，與另一電極 P_2 不等。浸在同
一電解質中的這樣兩個電極，即應該給出一定的電位差，

在鉑中溶解的是分子 H_2 ，而不是原子 H ，由其中向溶液遣出的是
正離子 H^+ 。這就是說，白金內部的 H_2 分子，首先應分解為原子：



氫原子濃度顯然與 H_2 濃度有關，而後者與用氫氣飽和鉑時的壓力
 h 有關。

按亨利(Henry)定律，鉑中氫的濃度為：

$$C_{H_2} = k_1 h。$$

另一方面，按質量作用定律，得：

$$C_{H_2} = k_2 C_H^2；$$

由此得：

$$C_H = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} h} = a \sqrt{h}。$$

假如用為氫所飽和的兩個鉑極，構成濃差電池，一個在壓力 h_1 下，
另一個在壓力 h_2 下，並把它們浸在同一溶液中，則依納恩斯特公式

$$E = \xi \lg \frac{C'_H}{C''_H}$$

或

$$E = \xi \lg \sqrt{\frac{h_1}{h_2}} = -\frac{\xi}{2} \lg \frac{h_1}{h_2}。 \quad (XI)$$

為氫飽和較小的鉑極，應是正極。實驗測定，證實了這公式的正確
性。