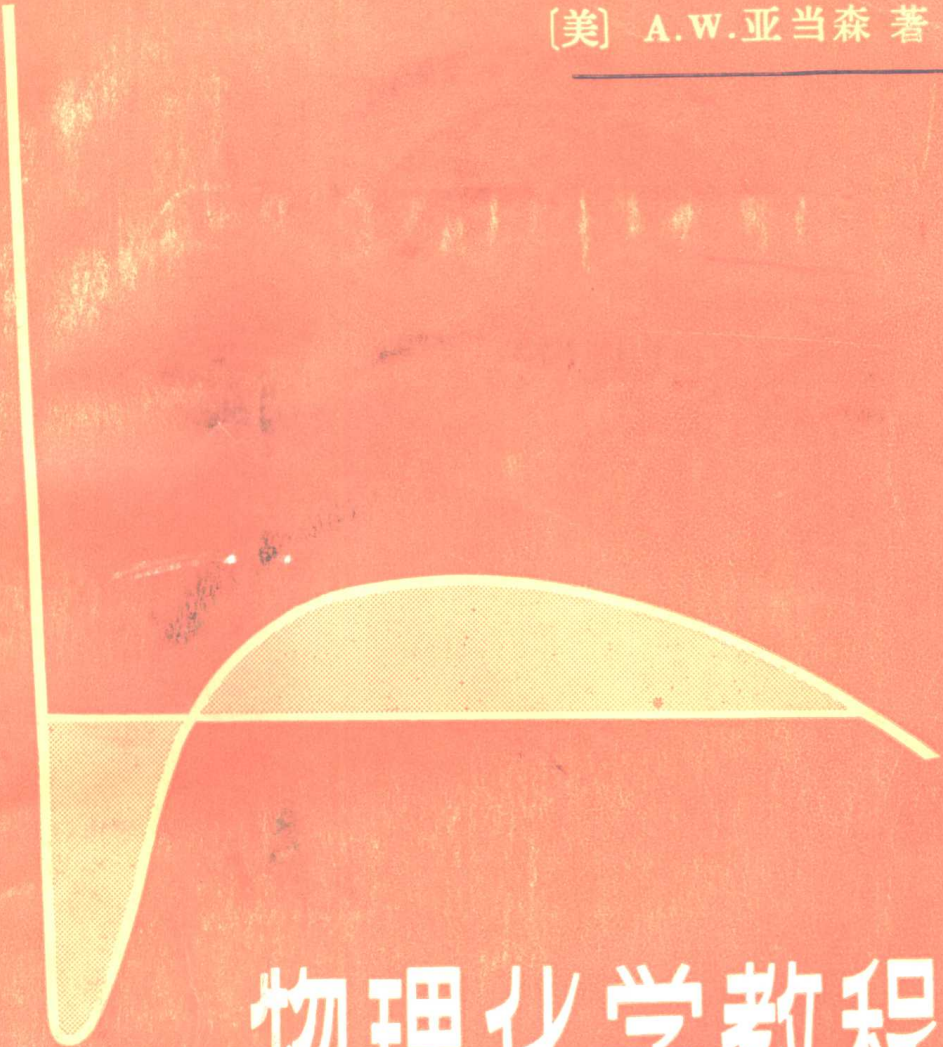


[美] A.W. 亚当森 著



物理化学教程

下

高等教育出版社

物 理 化 学 教 程

下 册

〔美〕 A. W. 亚当森 著

华南工学院 北京化工学院 物理化学教研室 译
浙江大学 暨 南 大 学
誉文德 审校

原书是美国近年来出版的一本比较有特色的物理化学教科书,特点是既从宏观方面进行讨论,又从分子水平方面来处理物理化学的内容。体裁上,每一章分为基本内容、注释和评论、专题三个部分,既保证了基础学习的需要,又指出了进一步学习的线索。章末均附有习题和问题。

本书译文分上下两册出版。上册共 11 章,包括气体分子运动论、化学热力学、热化学、物质的某些加和性的物理性质、化学平衡、相平衡、非电解质溶液等内容。下册共 10 章,包括电化学、动力学、波动力学、分子对称和成键、分子光谱及光化学、固态、胶体、核化学和放射化学等内容。

本书第 1—6 章为北京化工学院物理化学教研组译;第 12—13 章为浙江大学物理化学教研组译;其余十三章为华南工学院物理化学教研组和暨南大学物理化学教研组译。全书由华南工学院誉文德教授审校。

本书可作理工科大学化学系、化工系师生的物理化学参考书。

ARTHUR W. ADAMSON
A TEXTBOOK OF PHYSICAL CHEMISTRY
ACADEMIC PRESS, INC., 1973

物理化学教程

下 册

〔美〕A. W. 亚当森 著

华南工学院 北京化工学院 物理化学教研室 译
浙江大学 暨南大学
誉文德 审校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

四川新华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 20.125 字数 485,000

1982年11月第1版 1984年1月第1次印刷

印数 00,001—9,750

书号 13010·0827 定价 3.05 元

目 录

第十二章 电解质溶液

12-1 引言	1
12-2 电导率——实验的定义和方法	4
12-3 电导测定的结果	9
12-4 某些计算示例	15
12-5 离子淌度	18
12-6 迁移数——离子当量电导	28
12-7 电解质的活度和活度系数	31
12-8 德拜-许克尔理论	42
12-9 离子平衡	47

评论和注释

12-CN-1 电离	58
12-CN-2 稀水溶液以外的其他溶液的活度系数	60
12-CN-3 酸和碱	63

专题

12-ST-1 离子扩散系数	68
12-ST-2 希托夫法	70
12-ST-3 络离子平衡的处理	73
一般参考资料	80
习题	80
问题	82
专题问题	86

第十三章 化学电池

13-1 定义和基本关系式	89
13-2 实验方法	96
13-3 $\mathcal{E}^0$ 值的确定和活度系数	100
13-4 电动势的加和规则·标准氧化电位	101

13-5 电动势与化学平衡	104
13-6 浓差电池	108
13-7 氧化-还原反应	109
13-8 pH 的测定	112
13-9 不可逆电极过程	114

评论和注释

13-CN-1 标准氧化电位 $\mathcal{E}^0$ 和标准电极电位 φ^0	117
13-CN-2 蓄电池	118
13-CN-3 水溶液离子的热力学量	120
13-CN-4 电毛细现象·绝对电极电位	122

专题

13-ST-1 液体界面	124
13-ST-2 电极的极化·极谱	128
一般参考资料	134
引证参考资料	134
习题	135
问题	136
专题问题	140

第十四章 气相反应动力学

14-1 引言	141
14-2 速率方程式和简单历程	143
14-3 实验方法和速率方程式的计算	152
14-4 速率方程式和反应机理	159
14-5 速率常数对温度的依赖关系	166
14-6 气体反应的碰撞理论	171
14-7 单分子反应	175
14-8 绝对反应速率理论·活化络合物	179

评论和注释

14-CN-1 三分子反应	186
14-CN-2 碰撞理论与过渡状态理论对比	188
14-CN-3 分子射束和有关的研究	191

14-CN-4 阿仑尼乌斯参数的化学估算	193
14-CN-5 爆炸	193
14-CN-6 自由基	195

专题

14-ST-1 非均相催化作用·气体的化学吸附	196
14-ST-2 过渡状态理论的统计热力学处理方法	203
一般参考资料	206
引证参考资料	207
习题	207
问题	209
专题问题	213

第十五章 溶液反应动力学

15-1 速率方程式的补充讨论·可逆反应	214
15-2 实验方法	221
15-3 溶液反应中的分子·动力学图象	224
15-4 扩散控制的反应	231
15-5 过渡状态理论	234
15-6 自由能线性关系·有酸或碱参与的反应	235
15-7 离子反应·活度系数的作用	243

评论和注释

15-CN-1 碰撞·相遇理论和过渡状态理论的比较	246
15-CN-2 反应平衡常数与反应速率常数之间的关系	249
15-CN-3 相遇络合物或活化络合物的组成	252

专题

15-ST-1 其他一些速率方程式的积分形式	253
15-ST-2 酶催化	263
15-ST-3 机械压强对反应速率的影响	265
一般参考资料	267
引证参考资料	267
习题	267
问题	268

专题问题	273
第十六章 波动力学	
16-1 引言	275
16-2 能量单位	282
16-3 氢和类氢原子	284
16-4 薛定谔波动方程	288
16-5 位能函数 V 的某些简单的选择	293
16-6 谐振子	299
16-7 氢原子的波动方程式的解	304
16-8 类氢轨道的图解	312
16-9 在类氢原子周围电子密度的图象	321
16-10 杂化轨道	325
评论和注释	
16-CN-1 阿伯特·爱因斯坦	327
16-CN-2 类氢波函数之外的步骤	331
16-CN-3 根据原子轨道观点的化学键合·变分法	334
专题	
16-ST-1 黑体辐射的量子论	336
16-ST-2 刚性转子	340
16-ST-3 类氢轨道的区域表象	341
16-ST-4 一级微扰理论	342
一般参考资料	344
引证参考资料	345
习题	345
问题	347
专题问题	348
第十七章 分子的对称性和成键	
17-1 引言	350
17-2 对称性和对称操作	351
17-3 构成一个群的对称操作的集合	361
17-4 群的表示	365
17-5 原子轨道作为表示的基	374

17-6 特征标表	375
17-7 键作为可约表示的基	376

评论和注释

17-CN-1 化学键·价键法	390
17-CN-2 分子轨道法	398
17-CN-3 晶体场理论	405

专题

17-ST-1 分子轨道·许克尔法	409
17-ST-2 有机协调反应中轨道对称规则	419
一般参考资料	422
引证参考资料	422
习题	423
问题	424
专题问题	426

第十八章 分子光谱及光化学

18-1 引言	427
18-2 双原子分子的激发态	427
18-3 电子跃迁、振动跃迁及转动跃迁	434
18-4 多原子分子的电子激发态	438
18-5 振动光谱	449

评论和注释

18-CN-1 基态分子的几何性质及电子性质	455
18-CN-2 激发态的结构及化学	465
18-CN-3 烟雾	467

专题

18-ST-1 辐射的发射及吸收跃迁几率	468
18-ST-2 旋光性	476
18-ST-3 振动-转动光谱	483
18-ST-4 原子能态	485
一般参考资料	489

引证参考资料	490
习题	490
问题	492
专题问题	495

第十九章 固态

19-1 空间-填充点阵	497
19-2 晶面·密勒指数	504
19-3 某些简单的晶体结构	506
19-4 一些几何计算	517
19-5 晶体衍射	520

评论和注释

19-CN-1 晶体结构的现代测定法	528
19-CN-2 某些在生物学上重要的结构	533
19-CN-3 固体的带模型·半导体	535
19-CN-4 晶体缺陷	538

专题

19-ST-1 晶体的对称符号	542
19-ST-2 X-射线衍射强度	544
19-ST-3 晶格能	548
19-ST-4 离子半径	552
一般参考资料	555
引证参考资料	556
习题	556
问题	557
专题问题	559

第二十章 胶体和大分子

20-1 疏液胶体	560
20-2 缔合胶体·胶态电解质	567
20-3 凝胶	569
20-4 流变学	569
20-5 液晶·物质的中间相	571

20-6 高分子	573
专题	
20-ST-1 动电效应	581
20-ST-2 橡胶的弹性	588
一般参考资料	592
引证参考资料	593
习题	593
问题	594
专题问题	596
第二十一章 核化学和放射化学	
21-1 引言	597
21-2 核能学和存在规则	605
21-3 核反应	608
21-4 辐射的吸收	612
21-5 放射衰变的动力学	616
评论和注释	
21-CN-1 放射衰变理论	619
21-CN-2 核反应堆和“原子弹”	621
21-CN-3 核化学	623
21-CN-4 量子统计	623
21-CN-5 实验检测方法	624
21-CN-6 穆斯鲍尔效应	625
专题	
21-ST-1 天然衰变系列·年龄标定	626
21-ST-2 放射性衰变的统计偏差	628
21-ST-3 核壳层模型	629
一般参考资料	629
引证参考资料	630
习题	630
问题	632
专题问题	634

第十二章 电解质溶液

12-1 引言

电化学的历史是一个较为有趣的科学故事。就我们所知，它始于伊丽莎白女王的医生吉尔伯特在 1600 年所做的试验，观察到用一块毛皮擦过的琥珀有吸引木髓*或其他轻微物体的能力。吉尔伯特创造电(electric 来自希腊语“琥珀”)这个字来描述这样的行为。富兰克林(Benjamin Franklin)对此课题产生兴趣，约在 1750 年提出带静电的玻璃和琥珀的不同行为不是由于两种类型的电，不如说是由于电“流体”的过剩或不足所引起。由此开始了静电学这门学科，约在 1890 年以认定电子为电的单元而发展到顶点。

另有一连串事实导致第二类电的发现。这故事可追溯到 1678 年，当时斯万麦达(Swammerdam)在图斯喀尼(Tuscany)大公爵面前表演一只放在铜支架上的蛙腿，当用接在这铜上的银线触及时它会抽搐。我们更熟悉伽伐尼(L. Galvani)在 1790 年的实验，他观察到当一只蛙腿连接到静电发生器上或者其神经只触及连接在蛙腿末梢的金属条时，蛙腿就会抽搐。名词galvanic electricity (动电)和galvanometer (电流计)表彰了他的这一发现。到 1800 年伏打(Volta)从银片、锌片交替的叠堆中成功地产生了可见火花。这个叠堆就是第一个电池，于是称为伏打电堆(Voltaio pile)或

- 原电池(galvanic cell)。电化学中第一个肯定的实验似乎是尼科尔森(W. Nicholson)和卡利斯(A. Carlisle)在 1800 年所做的实验，他们使用原电池来电解水。到 1807 年戴维(H. Davy)用电解

* 柔软的细胞物质，存在于某些植物的干茎内。——译者注

钠、钾的氢氧化物的方法分离出钠和钾。

约在 1830 年于皇家学会工作的法拉第(M. Faraday) 奠定了近代电化学的基础。他指出给定的电量产生一定量的电解作用, 并总结出如下的著名定律:

1. 由电流引起的化学分解的量与通过的电量成正比。
2. 由给定的电量淀积或溶解的不同物质的量与它们的化学当量成正比。

法拉第的贡献是重大的, 可与焦耳发现热功当量的贡献相比美。按现在的说法就是法拉第测定了电化当量, 或对应于一摩尔电子的电量。我们称这个当量为法拉第常数 $\mathcal{F}$,

$$\begin{aligned}\mathcal{F} &= N_0 e = (6.02252 \times 10^{23}) (1.6021 \times 10^{-19}) \\ &= 96,487 \text{ 库伦} \cdot \text{摩尔}^{-1}\end{aligned}$$

其中 N_0 是阿伏加德罗数, e 是电子的电荷。顺便说, 在 1874 年斯通内(G. Stoney) 建议以电子作为电荷的自然单位的名称。

在这方面的记载中, 得知人们经历了许多有趣和有洞察力的实验。我们的基本命名中有很多是起源于法拉第的时代: 阳极和阴极分别为电池的正极和负极*; 离子(ion, 希腊语为流浪者)为溶液中电的载体; 安培为电流的单位; 欧姆作为电阻的度量。后面的两个名词是因先驱者安培(A. M. Ampère) 和欧姆(G. S. Ohm) 的研究而得名的。

通过盐溶液输送电流的机理, 在戴维和其他人首次观察到现象之后, 差不多过了一个世纪才懂得。早先的一种观念是格罗图斯(T. von Grotthuss) 的, 他在 1805 年提出, 电解质由极性分子组成, 这些分子在电场中排列成行并借调换两端而将电沿着链传过去。他试图解释电怎样能通过溶液, 并且只在电极上引起电解。如图 12-1 中表明, 他的想法是, 在电极上施加一个电位使得极性分

* 按我们现在的习惯, 电池的正极是阴极, 负极是阳极。——译者注

子分裂而后再形成，就以这样的方式将一个分子的负电部分留在阳极上，另一个分子的正电部分留在阴极上。这种想法是巧妙的，并以近代语言引用它来解释氢离子的移动。

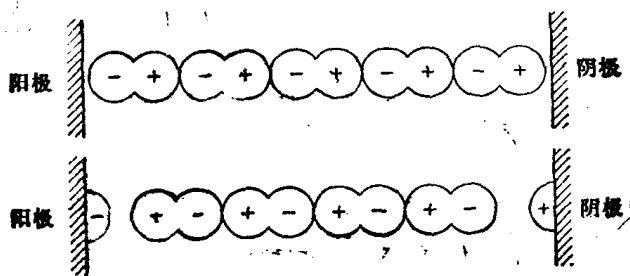


图 12-1 原始的格罗图斯机理的说明

按原始的说法，格罗图斯机理在许多方面是站不住脚的：电解质“分子”在溶液中不是紧密地在一起的；为什么甚至最微弱的电位亦能引起坚固的分子破裂呢；等等。这个假说大部分被克劳修斯(R. Clausius)在 1857 年推翻。克劳修斯提出另一种说法，认为电解质分子的正电部分和负电部分常常是部分地以碎片或离子存在，于是由它们运载电流。我们称他的说法为部分离解。在很难承认一个分子能够分裂或解离的意义上说，这是一种折衷的观点，而克劳修斯将它理论化了，说实际上只有小部分的分子是如此。

而后我们进入十九世纪的最后四分之一的时期。范特荷甫和他的学派先对蔗糖溶液后对电解质水溶液做了依数性的测定。他们报道后者的 i 因子的数值[式(10-58)]较大。对 NaCl 溶液， i 是接近于 2。阿仑尼乌斯在 1883 年提出电离理论时着重引用了范特荷甫的研究。该理论等于断言，电解质是绝大部分地而不只是部分地电离成离子。在这最后期间，电化学的大师们是阿仑尼乌斯，科尔劳施(F. Kohlrausch)，奥斯特瓦德(W. Ostwald)和范特荷甫。科尔劳施和他的学派在电解质溶液的电导上做了大量的实验，证实它们服从欧姆定律。由此定义了电导率和当量电导，

并且用公式表述了电导随浓度变化的主要规则。奥斯特瓦德做了许多工作来阐明我们现在所谓的弱电解质，或基本上如克劳修斯很早提出的那种电解质的行为。

电化学的基本构架到世纪的交替时便这样就绪了。二十世纪的头十年是花费在电解质溶液的越来越精确的研究上。随后的主要进展是在二十年代在离子间力的处理方面，离子间力决定了离子通过溶剂的运动以及其热力学性质的定量观念。1923年德拜(P. Debye)和许克尔(E. Hückel)的重要理论导出了一幅电解质稀溶液的不朽图像。每个离子周围都趋向于具有带相反电荷的离子的过剩浓度，这些离子形成一种统计的或弥散气氛。这种气氛对于该离子的热力学化学位，从而对于它的活度系数有所贡献。大约在同时，布朗斯特(J. Brønsted)和布耶伦(N. Bjerrum)(在哥本哈根)对于酸、碱强度的理解和确立在较浓溶液中离子能形成离子对作出了不朽贡献。

在同一年代的后期，昂萨格(L. Onsager)把德拜-许克尔理论推广到处理动态效应，如电导和扩散，较后，同普里戈京(I. Prigogine)一起，他是在发展不可逆过程的一般热力学中的一位带头人。再往后，托尔曼(R. Tolman)和科克伍德(J. Kirkwood)倡导建立溶液的统计力学理论——一项尚待完成的任务。

我们以电解质溶液的一个重要的性质——溶液的电导，来开始讲述电化学这一学科。然后用离子淌度和迁移数来讨论每种离子的各别行为。本章要介绍电解质溶液的非理想性的德拜-许克尔处理，而以研究离子平衡作为结束。

12-2 电导率——实验的定义和方法

A. 定义方程式

各种不同的电单位制已在节 3-CN-2 中综述过。国际委员会

曾推荐统一采用 mksa/SI 单位制, 优点之一是 esu 和 emu 体制合并成为一个单一的体制。实验电化学使用伏特(V), 安培(A), 库仑(C)和欧姆(Ω)——都在推荐的 mksa/SI 中被接受。

如在节 3-CN-2 中所述, 安培用电流 i 流经线圈所产生的磁场来定义。库仑是对应于 1 秒钟通过 1 A 电流的电量 q , 或一般地 $q=it$ (或 $\int idt$)。电位 V 的单位是伏特; 输送 1 C 电荷通过 1 V 的电位差需用 1 J (焦耳) 的能量。依据欧姆定律

$$V=iR \quad (12-1)$$

来定义电阻 R 。1 A 电流流经 1 欧姆电阻产生 1 V 电压降。当然, 电阻 R 是温度的函数, 而对于电解质溶液, 又是浓度的函数。

对于小的 V 和 i 我们可以把欧姆定律看作既是理想定律又是极限定律。只要所消耗的能量不产生显著的局部加热, 以及载流子移动得不比它们的自然扩散速率快很多, 则所有物质都很好服从欧姆定律。在电解质溶液的情况下, 欧姆定律在高电压时不适用, 因为离子的速度变得足够地大, 以致围绕每个离子的漫散离子氛的畸变不再与它的速度成正比。对于金属, 由电子运载电流, 在这个方面就不成问题。同样情况适用于半导体, 它不同于金属之处主要在于导电电子的浓度小并且随温度升高而呈指数地增大, 所以电阻和温度的关系是非常密切的。

物质的电阻与它的厚度 l 成正比而与它的横截面 $\mathcal{A}$ 成反比。所以一般记为电阻率 ρ , 它由下式定义

$$R=\frac{l}{\mathcal{A}}\rho \quad (12-2)$$

电阻率 ρ 在 cgs 制中以欧姆·厘米表示, 而 mksa/SI 制中以欧姆·米表示。虽然电阻是可测量的, 然而它的倒数电导, 在处理电解质溶液中更为有用。电导 L 定义为

$$L = \frac{1}{R} \quad (12-3)$$

电导率 κ 为

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A} \frac{1}{R} \quad (12-4)$$

较后将看到比值 l/A 通常作为仪器或电导池的常数来处理, 并给以符号 k 。由此

$$R = k\rho \quad (12-5)$$

$$\kappa = kL \quad (12-6)$$

(对于这些量有相当多的表示符号; 除了用 L 表示电导比用 G 更为恰当之外, 这里的符号都是 mksa/SI 的。)

一电解质溶液经由几条途径导电。每个离子对导电都有贡献, 包括那些从溶剂自身电离出来的离子。所以这种情况是一组并联的电阻, 以致总电阻服从定律:

$$\frac{1}{R_{\text{观测}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots$$

由此电导是加和性的:

$$L_{\text{观测}} = L_1 + L_2 + L_3 + \dots \quad (12-7)$$

这种情况有很大的用处。通常只对电解质在观测电导中的贡献感兴趣, 所以减去由介质产生的电导 L_0 :

$$L = L_{\text{观测}} - L_0 \quad (12-8)$$

当然同样的关系式可应用于电导率

$$\kappa = \kappa_{\text{观测}} - \kappa_0 \quad (12-9)$$

一个初级的定量观测是, 溶液的净电导率 κ 与电解质的浓度近似地成正比。如果每个离子都是完全独立的导电者, 就应该严格地如此, 因为每个离子将对 κ 作出其各别的可加和性的贡献。所以一个非常有用的量是当量电导 Λ ; 它是 1 当量的任何一种电荷的离子所贡献的电导率。我们考虑电解质溶液的某一部分, 它深 1

厘米并且有这样的面积,使得在它的体积中包含由该电解质离子所产生的一摩尔电荷(只考虑正的或者只考虑负的离子)。每升中这样电荷的摩尔数将以 O^* 表示,无论何时这个浓度均为每升中离子的当量数。我们要强调真实离子浓度和每升中电解质的当量数 O 之间的区别。含有一摩尔离子的溶液体积(以立方厘米计)是 $1000/O^*$, 于是相应的溶液面积(以平方厘米计)是 $1000/O^*$ 。从式(12-6)得

$$\Lambda (=L, \text{对当量来说}) = \frac{\kappa}{k} = \kappa \frac{\mathcal{A}}{l}$$

或者,因为 $\mathcal{A} = 1000/O^*$ 和 $l=1$,

$$\Lambda = \frac{1000}{O^*} \kappa \quad (12-10)$$

以上的语言是用词谨慎的。我们要 Λ 作为 1 当量真实离子的电导率。对于强电解质,如 NaCl 或 Na_2SO_4 , $O^* = M_{\text{NaCl}} = M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/2$, 等等,其中 M 是体积摩尔浓度。那就是, O^* 为体积摩尔浓度除以每式量的正离子电荷数(或负离子电荷数),与每升中的当量数的惯常定义相当。然而对于弱电解质,如醋酸, O^* 应该是在每升溶液中存在的真实离子的浓度;不包括未电离的醋酸的浓度。如果溶质未完全电离或对这事实有怀疑,则可写成

$$\Lambda_{\text{表观}} = \frac{1000}{O} \kappa \quad (12-11)$$

其中 $\Lambda_{\text{表观}}$ 是表观当量电导,通过 O 而得到的; O 是以每升中的当量数表示的式量浓度。“式量数”就是存在的溶质的克当量数。

各种不同的定义方程式汇总列在表 12-1。

B. 电导的测定

对于电解质溶液的电导,其测定的实际量是它的电阻 R 。测定通常是用惠斯通电桥进行的,它的基本示意图表示在图 12-2