

高等学校教学参考书

物理化学简明教程

下 册

印永嘉 李大珍 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

物理化学简明教程

下 册

印永嘉 李大珍 编

人民教育出版社

内 容 提 要

本书原计划 1966 年出版, 现经编者修订可与上册配套。下册内容包括电化学、表面现象和分散体系、化学动力学和催化作用基本原理等四章。书中的习题, 应读者要求, 编者附了答案。

本书可作为综合大学及高等师范院校化学专业的教学参考书, 亦可作为高等工科大学学习物理化学时参考。

高等学校教学参考书
物理化学简明教程
下 册
印永嘉 李大珍 编

人 民 教 育 出 版 社 出 版
新华书店北京发行所发行
人 民 教 育 出 版 社 印 刷 厂 印 装

开本 850×1168 1/32 印张 9.625 字数 227,000
1980 年 2 月第 1 版 1980 年 11 月第 2 次印刷
印数 11,001 — 26,000
书号 13012·0440 定价 0.85 元

下册修订说明

这本简明教程下册早在 1965 年 12 月;就在吉林大学唐敖庆教授主持下,有贾同文(南开大学)、童有勇(吉林大学)、彭周人(兰州大学)、严忠(吉林师范大学)和曹阳(江苏师范学院)等同志集体审稿,提出了不少宝贵意见,经编者加以修改后,于 1966 年 4 月定稿并交高教出版社,但后来由于众所周知的原因,未能出版与读者见面。1978 年 10 月下旬在厦门的全国综合大学化学系物理化学试用教材审稿会议上,许多兄弟院校的同志要求编者将简明教程下册继续完成,承人民教育出版社协助,找出了 1966 年 4 月的排版清样,但编者考虑到这十多年来科学的发展及形势的变化,作了一番修订。

下册共有“电化学”、“表面现象和分散体系”、“化学动力学”和“催化作用基本原理”四章。在内容方面,比之原稿主要是在动力学和催化的有关内容作了一些扩充;关于单位,按照目前的要求,尽可能使用 SI 单位制,这与上册有所不同,希读者注意;关于习题,则应一些读者的要求,附了答案。至于上册的修订,以后在适当时候再进行。

这次下册的修订工作,是印永嘉(山东大学)和李大珍(南开大学)合作进行的,并由印永嘉最后定稿。习题的演算和复核是由李大珍、奚正楷二同志进行的。插图是由舒延凌同志绘制的,本书责任编辑是蒋栋成同志。

编者的主观愿望是力图保持原书简明的特点,但由于编者的学识有限,错误和不当之处在所难免,希望使用本书的读者能提

出宝贵意见，以利以后的修订。对协助和关心本书出版的有关同志深表谢意。

编者

1979年10月

下 册 目 录

下册修订说明	1
第六章 电化学	1
(一) 电解质溶液	1
§ 6.1 第二类导体的导电机理及法拉第定律	1
§ 6.2 离子的迁移	6
§ 6.3 电解质溶液的电导 (1) 电导、比电导、当量电导 (2) 电导的测定 (3) 比电导及当量电导随浓度的变化	10
§ 6.4 离子独立移动定律及离子当量电导	15
§ 6.5 电导测定的应用举例	20
§ 6.6 强电解质的活度和活度系数	23
§ 6.7 强电解质溶液理论简介	28
(二) 可逆电池电动势	33
§ 6.8 可逆电池的构成及其电动势的实验测定 (1) 可逆电池必须具备的 条件 (2) 可逆电极的种类 (3) 电池电动势的实验测定法	34
§ 6.9 电池的书写方式及电池所对应的化学反应	40
§ 6.10 可逆电池的热力学	44
§ 6.11 电极溶液界面电位差	51
§ 6.12 电极电位 φ	55
§ 6.13 由电极电位计算电池电动势	61
§ 6.14 标准电极电位数据及电池电动势测定的应用	66
(三) 不可逆电极过程	75
§ 6.15 不可逆电极过程中电极的极化 (1) 电极的极化 (2) 过电位的 测量 (3) 不可逆情况下电池的端电压及电解池的分解电压	75
§ 6.16 电解时的电极反应	83
§ 6.17 极谱分析简单介绍	88
§ 6.18 化学电源	92

第七章 表面现象与分散体系.....96

(一) 表面现象.....96

§ 7.1 表面能.....96

§ 7.2 弯曲液面的一些现象.....99

§ 7.3 气体在固体表面上的吸附(1) 气固吸附的一般常识(2) 朗格缪尔单分子层吸附等温式(3) BET多分子层吸附等温式(4) 其它吸附等温式 104

§ 7.4 溶液表面的吸附现象 (1) 溶液表面的吸附现象 (2) 吉布斯吸附公式 (3) 表面活性物质的吸附层结构.....117

§ 7.5 表面活性物质及其作用 (1) 表面活性物质 (2) 润湿作用 (3) 增溶作用.....124

(二) 分散体系.....130

§ 7.6 分散体系的分类.....130

§ 7.7 溶胶的光学性质.....131

§ 7.8 溶胶的动力性质.....133

§ 7.9 溶胶的电性质.....138

§ 7.10 溶胶的热力学不稳定性质——聚沉作用.....144

§ 7.11 溶胶的制备与净化.....147

§ 7.12 乳状液.....150

第八章 化学动力学.....154

§ 8.1 引言 (1) 化学动力学的任务和目的 (2) 反应速度及其测定 (3) 反应机理的含义——基元步骤、简单反应、复杂反应、反应分子数的概念.....154

§ 8.2 浓度对反应速度的影响 (1) 速度公式、反应级数和速度常数(2) 具有简单级数速度公式的积分形式 (3) 反应级数的测定.....160

§ 8.3 温度对反应速度的影响 (1) 阿累尼乌斯 (Arrhenius) 经验公式 (2) 活化能的概念及其实验测定 (3) 阿累尼乌斯公式的一些应用 181

§ 8.4 反应速度理论的介绍 (1) 碰撞理论 (2) 过渡状态理论大意.....193

§ 8.5 典型复杂反应的动力学分析 (1) 可逆反应 (2) 平行反应 (3) 连串反应 (4) 链反应.....206

§ 8.6 反应机理的探索和确定举例.....229

§ 8.7 快速反应研究技术简介.....236

第九章	催化作用基础	242
§ 9.1	催化作用的基本原理 (1) 催化剂能否起动反应 (2) 催化剂能否改变一反应的平衡常数 (3) 催化剂是否参与化学反应 (4) 催化剂是如何加快反应的——催化反应的活化能 (5) 催化剂具有特殊的选择性	242
§ 9.2	均相催化反应 (1) 气相催化反应 (2) 液相催化反应	252
§ 9.3	复相催化的基本知识 (1) 复相催化在化学工业中的重要性 (2) 固体催化剂的分类及其化学特性 (3) 固体催化剂的活性及催化剂的分散程度对活性的影响 (4) 固体催化剂的组成——主催化剂、助催化剂和载体 (5) 中毒现象 (6) 固体催化剂表面活性中心的概念 (7) 固体催化剂制备方法的一般介绍	261
§ 9.4	复相催化的动力学 (1) 复相催化反应的一般机理 (2) 表面反应为控制步骤的动力学 (3) 吸附与解吸是控制步骤的动力学	274
§ 9.5	关于固体催化剂催化原理的一些理论解释 (1) 金属催化剂的催化原理 (2) 半导体氧化物催化剂的催化原理 (3) 绝缘体氧化物催化剂的催化原理	286

第六章 电 化 学

电化学是研究化学现象与电现象之间关系的学科。电化学研究的主要对象是：在电化学装置(即电池或电解池)中化学能与电能相互转化时应遵循的规律，以及实现这一转化所需借助的物质——电解质溶液的特性。

在电化学中所涉及到的问题，无论在理论上还是在实用中，都具有重要意义。本章内容分三部分加以介绍，即(一)电解质溶液、(二)可逆电池的电动势、(三)不可逆电极过程。

(一) 电解质溶液

§ 6.1 第二类导体的导电机理及法拉第定律

(1) 化学能与电能是如何相互转化的——第二类导体的导电机理

导体分为两类。第一类导体是金属，靠自由电子的迁移导电；第二类导体是电解质溶液或熔融电解质，靠离子的迁移导电。

现在通过示意于图(6.1)的例子来说明第二类导体的导电机理，以及化学能与电能是如何相互转化的。

图(6.1)之(a)是一电解池，系由与外电源相连接的两个铂电极插入 HCl 水溶液而构成。在溶液中，由于电场力的作用， H^+ 向着与外电源负极相连的、即电位较低的 Pt 电极——负极迁移，而 Cl^- 向着与外电源正极相连的、电位较高的 Pt 电极——正极迁移。这些带电离子的定向迁移，造成了电流在溶液中通过。而电流在

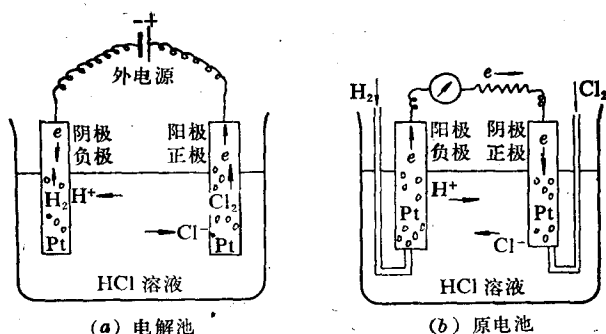
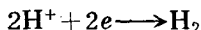
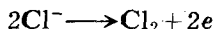


图 6.1 电化学装置示意图

电极与溶液界面处又是怎样连续的呢？只要外加电压达到足够数值，负极附近的 H^+ 就会与电极上的电子结合，发生还原作用而放出氢气



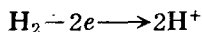
而正极附近的 Cl^- 将放出电子给正极，发生氧化作用而形成氯气



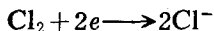
两电极上发生的氧化还原变化，分别放出或消耗了电子，其效果就好像在负极有电子进入了溶液，而正极得到了从溶液中跑出来的电子一样，如此使电流在电极与溶液界面处得以连续。两电极间的外电路导线上靠第一类导体的电子迁移导电，这样就构成了整个回路中连续的电流。

该电解池的总结果是：外电源消耗了电功 $W' = QE_{\text{外}}$ ，(Q 是电量， $E_{\text{外}}$ 是外加电压。)而迫使电解池内发生了 $\Delta G_{T,P} > 0$ 的非自发反应 $2\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ 。

图(6.1)之(b)表示在盛有 HCl 水溶液的容器中插入两个 Pt 片，并使氢气和氯气分别冲打到一个 Pt 片上，这样构成了一个原电池。在该电池中，有 $\Delta G_{T,P} < 0$ 的自发反应 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 发生。在 H_2 电极上，发生了氧化作用



H^+ 进入溶液, 而电子 e 留在 H_2 电极上, 造成了 H_2 电极具有较低的电位; 而 Cl_2 电极上的 Cl_2 夺取电极上的电子, 发生还原作用,



Cl^- 进入溶液, 而该电极因缺了电子所以具有较高的电位。如此造成了 $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ 两电极间的电位差。若以导线连通两电极, 必然产生电流而对外做电功。与两电极上有电流通过的同时, 溶液中的 H^+ 向 Cl_2 电极的方向迁移而 Cl^- 向 H_2 电极的方向迁移, 形成了通过溶液的电流。两电极间外电路导线上靠电子的迁移导电, 这样就构成了整个回路中连续的电流。

该原电池的总结果是: 由于 $\Delta G_{T,P} < 0$ 的自发化学变化 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 的进行, 导致两电极间具有电位差, 形成了电池对外做电功的本领。

根据上述讨论, 我们可以得出两点结论:

1 可借助电化学装置——电解池及原电池来实现电能与化学能的互相转化。

在电解池中, 电能转变为化学能。外界所做电功, 导致电化学体系内有 $\Delta G_{T,P} > 0$ 的化学变化发生, 使该体系的自由能升高。根据热力学原理得知, 如果电解的化学变化是在可逆条件下进行的, 则体系自由能之升值 $\Delta G_{T,P}$ 与外界消耗之电功 $-QE_{\text{外}}$ 相等, 即

$$\Delta G_{T,P} = -W'_{\text{可逆}} = -QE_{\text{外}} \quad (6.1)$$

在原电池中化学能转变成电能。由于自发化学反应的进行所造成的电化学体系自由能之降低, 转化成了对外所做的电功。若电池反应在可逆条件下进行, 则体系自由能降低之值 $-\Delta G_{T,P}$ 等于对外做出之电功 $W'_{\text{可逆}} = QE$, 即

$$-\Delta G_{T,P} = W'_{\text{可逆}} = QE \quad (6.1)^*$$

E 为该电池电动势。

2 第二类导体的导电机理是:

(i) 电流通过溶液是由离子的定向迁移来实现的。

(ii) 电流在电极与溶液界面处得以连续,是由于两电极上分别发生氧化或还原作用时放出或夺取了电子而造成的。

应强调指出,借助于电化学装置进行电能与化学能的相互转换时,必须既有电解质溶液中离子的定向迁移,又有电极上发生的化学反应。若二者缺一,则转换是不能实现的。

关于电化学装置的电极命名法,目前各书刊上尚不统一。为避免混乱,我们在此为本章所用的电极命名法作如下规定:

i. 电化学装置的两极中,电位高者称为正极,电位低者称为负极。

ii. 电化学装置的两极中,凡有氧化反应发生者称为阳极,而有还原反应发生者称为阴极。

iii. 一般在习惯上对原电池常用正极和负极命名,对电解池常用阴极和阳极命名。但不少场合下,不论对原电池或电解池,都需要既提正、负极,又提阴、阳极。此时需记清正、负极和阴、阳极的对应关系。见表(6.1)。

表6.1 电解池与原电池内正、负极与阴、阳极对应关系

原 电 池	电 解 池
正极是阴极	正极是阳极
负极是阳极	负极是阴极

(2) 法拉第定律

1833年,法拉第(Farady)在研究电解作用时,从实验结果归纳出了法拉第定律。实际上,该定律不论对电解反应或电池反应都是适用的。

法拉第定律的内容是:

(i) 给定电极上发生化学变化的物质的重量与通过的电量成正比。

(ii) 在各种不同的电解质溶液中通过相同的电量时, 则各电极上发生化学变化的物质重量与其化学当量成正比。

由电解质溶液的导电机理可以看出, 法拉第定律是必然的结果。因为, 对于给定电极通过的电量越多, 即电极处被夺取或放出的电子数目越多, 发生化学变化的物质的数量必然会越多; 因不同价数的离子所带的电量是不同的, 如果所通电量能使 1 克当量即 1 摩尔的一价金属离子还原为金属, 则相同的电量只能还原一克当量即 $\frac{1}{n}$ 摩尔的 n 价金属离子成为金属。因此, 不同的电极上通过相同的电量时, 发生化学变化的物质重量与其化学当量成正比, 而不是和原子量、分子量成正比。

通过一座仑电量时电极上发生化学变化的物质的毫克数称为该物质的电化当量。例如, Ag 的电化当量为 1.118 毫克; 二价 Cu 的电化当量为 0.3292 毫克。根据法拉第定律第二点内容不难看出, 每变化一克当量物质所需通过的电量应为一常数, 对 Ag 应为 $\frac{107.88}{0.001118} = 96500$ 库仑; 对二价 Cu 应为 $\frac{63.54/2}{0.0003292} = 96500$ 库仑。实际上, 96500 库仑是使一克当量任何物质发生化学变化所需通过的电量亦即在电极处有 6.02×10^{23} 个电子转移时所通过的电量, 称为一法拉第 $\mathcal{F}$, 即 $1 \mathcal{F} = 96500$ 库仑。因此, 电化学反应中, 通过的电量 Q 与发生变化的物质之克当量数 n 之间有如下关系:

$$Q = n\mathcal{F} \quad (6.2)$$

例题 1. 将两个银电极插入硝酸银溶液, 通以 0.20 安培电流共 30 分钟, 求阴极上析出银的克数。

〔解〕 所通电量为 $0.20 \times 30 \times 60 = 360$ 库仑

$$\text{析出银} \frac{360}{96500} \times 107.88 = 0.4025 \text{ 克}$$

法拉第定律的正确性已经在许多情况下被证实, 而且随着实验精确度的日益提高, 其正确性越发得到证实。因此, 我们常常从电解过程中电极上析出或溶解的物质的量来精确推算所通过的电量, 所用装置称为电量计或库仑计。常用的有铜电量计、银电量计、气体电量计等。

习题 1. 将一恒定电流通过硫酸铜溶液 1 小时, 阴极上沉积出铜 0.0300 克, 串联在电路中的毫安计读数为 25 毫安, 问该毫安计刻度误差有多大?

[答案: -1.22%]

习题 2. 于硫酸钠溶液中通过 1000 库仑电量时, 在阴极和阳极上分别生成 NaOH 和 H_2SO_4 重量为多少?

[答案: 0.415 克; 0.508 克]

习题 3. 0.10 安培的电流通过氰化亚铜溶液共两小时, 在阴极上同时析出 Cu 和 H_2 。析出 Cu 的重量为 0.3745 克, 求生成 H_2 的体积。以标准状况下之毫升数表示之。

[答案: 17.5 毫升]

§ 6.2 离子的迁移

(1) 迁过某截面的离子数量与总电量的关系

假定有一法拉第电量通过一 HCl 溶液, 则在阴极附近一定有一克当量 H^+ 在该极上放电而还原成 H_2 , 同时在阳极附近有一克当量 Cl^- 在该极上放电而氧化成 Cl_2 。总之, 两电极上均有一法拉第电量通过, 均有一克当量物质起化学变化。

由于电路中各个截面上所通过的电量一定相等, 所以, 在电解质溶液中, 与电流方向垂直的任何一个截面上通过的电量必然也是一法拉第。而这一法拉第电量是由在电场力作用下向阴极方向迁移的 H^+ 和向阳极方向迁移的 Cl^- 共同传输的, 因此, 通过该截面的 H^+ 的数量或 Cl^- 的数量都不是一克当量, 而二者之和是一克当量。

综述之,在电解质溶液中,向两个方向迁移的正、负离子的克当量数之总和,等于通过的总电量的法拉第数,也等于各电极上起化学变化的物质的克当量数。应强调指出,在电极上放电的某种离子的数量与在该溶液中通过某截面的该种离子的数量是不相同的。

(2) 离子的迁移数

我们把每一种离子所传输的电量在通过溶液的总电量中所占的分数,称为该种离子的迁移数,用符号 t 表示。对于最简单的,即只含有正、负离子各一种的电解质溶液来说,

$$\text{正离子的迁移数 } t_+ = \frac{\text{正离子传输的电量}}{\text{总电量}}$$

$$\text{负离子的迁移数 } t_- = \frac{\text{负离子传输的电量}}{\text{总电量}}$$

而 $t_+ + t_- = 1$ 。

那么,正、负离子的迁移数是否相等呢? 不难理解,一种离子传输电量的多少,是与离子的迁移速度成正比的。对于多数电解质来说,由于其正、负离子在相同的电场力作用之下迁移速度并不相等,所以,一般说来, $t_+ \neq t_-$ 。今将迁移数与离子速度之间的关系推导如下。

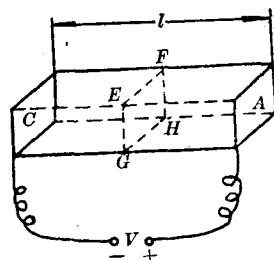


图 6.2 离子速度与传输电量的关系

假设在面积为 1 cm^2 的两电极 A 与 C 之间盛以一电解质溶液,此溶液中每毫升含有正、负离子 n_+ 和 n_- 个,正、负离子的价数分别为 z_+ 和 z_- ,两电极间距离 l 厘米,外加电压 V 伏特,在这一电位梯度之下,正、负离子的迁移速度分别为 u_+ 和 u_- 。今取溶液中任一截面 $EFGH$,将一个电子的电量记为 e ,则单位时间内分别由正、负离子传输通过此截面的电量 q_+ 、 q_- 以及总电量 q 分别为

$$q_+ = n_+ u_+ z_+ e; \quad q_- = n_- u_- z_- e$$

$$q = n_+ u_+ z_+ e + n_- u_- z_- e$$

因为任何电解质均有 $n_+z_+ = n_-z_-$ 的关系存在, 所以

$$t_+ = \frac{n_+u_+z_+e}{n_+u_+z_+e + n_-u_-z_-e} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (6.3)$$

此即迁移数同离子速度的关系。可进一步推知

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} \quad \text{及} \quad t_+ + t_- = 1$$

一电解质的 t_+ 和 t_- , 可随电解质溶液的浓度及温度变化, 其值可由实验测定。现仅将一些电解质在 25°C 时、不同浓度下的正

表 6.2 25°C 时一些正离子的迁移数

电 解 质	浓度 (当量 · 升 ⁻¹)				
	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20
HCl	0.825	0.827	0.829	0.831	0.834
KCl	0.490	0.490	0.490	0.490	0.489
NaCl	0.392	0.390	0.388	0.385	0.382
LiCl	0.329	0.326	0.321	0.317	0.311
NH ₄ Cl	0.491	0.491	0.491	0.491	0.491
KBr	0.483	0.483	0.483	0.483	0.484
KI	0.488	0.488	0.488	0.488	0.489
AgNO ₃	0.465	0.465	0.466	0.468	—
KNO ₃	0.508	0.509	0.509	0.510	0.512
NaAs	0.554	0.555	0.557	0.559	0.561
CaCl ₂	0.426	0.422	0.414	0.406	0.395
Na ₂ SO ₄	0.385	0.384	0.383	0.383	0.383
LaCl ₃	0.463	0.458	0.448	0.438	0.423
BaCl ₂	0.444	0.438	0.432	0.425	0.416

离子迁移数之实验测定值列于表(6.2)。应注意到,同一种离子在不同的电解质中其迁移数是不相同的。

由上述内容可知,一离子迁移数的大小,亦即该离子传输电量的多寡,与离子的迁移速度密切相关。而一定距离的两电极上外加电压的大小是能影响离子的迁移速度的。因此,为了便于比较各种不同离子的迁移能力,通常需规定两电极间单位距离上的电压降,即电位梯度的大小。某种离子在一定的溶剂中,当电位梯度为每厘米1伏特时的迁移速度称为该种离子的“淌度”,用符号 U 来表示。应当指出的是,虽然电位梯度能影响离子的迁移速度,但一般来说并不影响离子的迁移数。这是由于电位梯度改变时,正、负离子的速度按相同的比例改变所致。只有当一些条件的改变能使正、负离子的速度不按相同比例改变时,才会影响离子的迁移数。例如,温度和浓度这两个因素是既能影响离子的迁移速度或淌度,又能影响离子的迁移数的。现将一些常见离子在 25°C 无限稀释溶液中的淌度列于表(6.3)。

表 6.3 25°C 一些离子在无限稀释时的淌度 U°

正离子	$U^{\circ} \times 10^3 (\text{厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{伏}^{-1})$	负离子	$U^{\circ} \times 10^3 (\text{厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{伏}^{-1})$
H^+	3.620	OH^-	2.050
Tl^+	0.774	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1.140
K^+	0.762	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1.040
NH_4^+	0.760	SO_4^{2-}	0.827
La^{3+}	0.721	Br^-	0.812
Ba^{2+}	0.659	I^-	0.796
Ag^+	0.642	Cl^-	0.791
Ca^{2+}	0.616	NO_3^-	0.740
Sr^{2+}	0.616	ClO_4^-	0.705
Mg^{2+}	0.550	HCO_3^-	0.461
Na^+	0.520	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	0.424
Li^+	0.388	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^-$	0.411