

高等学校试用教材

物理化学

(1979年修订本)

下 册

南京大学物理化学教研室

傅献彩 陈瑞华 编

人民教育出版社

物 理 化 学

(1979年修订本)

下 册

南京大学物理化学教研室
傅 献 彩 陈 瑞 华 编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校试用教材

物 理 化 学

(1979年修订本)

下 册

南京大学物理化学教研室

傅献彩 陈瑞华 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

长春市印刷厂印装

*

开本787×1092 1/32 印张17 字数400,000

1961年8月第1版 1980年7月第8版

1982年2月第8次印刷

印数46,501—63,000

书号 13012·0485 定价 1.25 元

下册目录

第八章 电解质溶液	1
§ 8.1 法拉第定律.....	2
§ 8.2 离子的电迁移和迁移数.....	5
离子的电迁移现象.....	5
离子的迁移速度——淌度.....	6
离子的迁移数.....	7
§ 8.3 电导.....	14
电导、比电导、当量电导.....	14
电导的测定.....	15
当量电导与浓度的关系.....	18
离子独立移动定律和离子的电导.....	20
电导测定的一些应用.....	24
§ 8.4 电解质溶液理论.....	27
电解质的平均活度和平均活度系数.....	27
离子强度.....	31
强电解质溶液的离子互吸理论.....	33
强电解质溶液的电导理论.....	38
*德拜-休格尔极限公式.....	42
本章基本要求.....	54
课外参考读物.....	54
习题.....	54
第九章 可逆电池的电动势及其应用	60
§ 9.1 可逆电池和不可逆电池.....	61
§ 9.2 电动势的测定.....	65
对消法测电动势.....	65
标准电池.....	67
§ 9.3 可逆电池电动势的符号及电池的写法.....	68
可逆电池电动势的符号.....	68

电池的写法	69
§ 9.4 可逆电池的热力学	70
可逆电池的电动势与参加反应各物质的活度 (浓度)的关系	70
从可逆电池的电动势求反应的平衡常数	72
从电动势的温度系数求反应的 ΔH 和 ΔS	72
§ 9.5 电动势产生的机理	74
电极与电解质溶液界面间电位差的形成	74
接触电势	76
液体接界电势	76
电动势的产生	77
§ 9.6 电极电势和电池的电动势	78
标准氢电极和标准电极电势	78
可逆电极的几种类型	84
从电极电势计算电池的电动势	85
关于标准电极电势的符号和电池电动势的计算方法问题	89
内电位与外电位	90
*电化学位	93
*膜电势	95
§ 9.7 浓差电池和液体接界电势的计算公式	96
浓差电池	96
液体接界电势的计算公式	97
§ 9.8 电动势测定的应用	99
求氧化还原反应的平衡常数	99
电解质溶液平均活度系数的测定	100
求难溶盐的溶度积	101
pH值的测定	102
离子选择性电极	106
电位滴定	107
电势-pH图及其应用	108
本章基本要求	115
课外参考读物	116
习题	116

第十章 电解与极化作用	123
§ 10.1 分解电压.....	123
§ 10.2 极化作用.....	126
浓差极化.....	127
电化学极化.....	129
超电势的测定.....	129
氢超电势.....	132
§ 10.3 电解时电极上的反应.....	138
金属的析出与氢的超电势.....	138
金属离子的分离.....	140
电解还原与氧化.....	141
§ 10.4 极谱分析的基本原理.....	143
§ 10.5 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化.....	148
金属的电化学腐蚀.....	148
金属的防腐.....	153
金属的钝化.....	155
*§ 10.6 化学电源.....	156
本章基本要求.....	159
课外参考读物.....	160
习题.....	160
第十一章 化学动力学基础	163
§ 11.1 化学动力学的任务和目的.....	163
§ 11.2 化学反应的速度表示法.....	165
§ 11.3 化学反应的速度方程式.....	169
基元反应和非基元反应.....	169
反应的级数.....	172
§ 11.4 具有简单级数的反应.....	174
一级反应.....	174
二级反应.....	178
三级反应.....	182
零级反应.....	185
动力学方程式的建立——如何确定简单反应的速度 常数和反应级数.....	188

§ 11.5 几种典型的复杂反应	195
对峙反应	196
平行反应	198
连串反应	200
§ 11.6 温度对反应速度的影响——阿累尼乌斯经验式	204
§ 11.7 活化能对反应速度的影响	208
活化能	208
活化能的求得	211
*活化能大小对反应速度的影响	214
*反应的活化能和反应的较适宜温度	216
§ 11.8 碰撞理论和过渡状态理论	221
碰撞理论	221
过渡状态理论大意	228
§ 11.9 链反应	236
直链反应—— H_2 和 Cl_2 的反应历程和速度方程式	236
支链反应—— H_2 和 O_2 的反应历程	241
§ 11.10 拟定反应历程的一般方法	243
§ 11.11 酶催化反应	248
§ 11.12 光化学反应	252
光化当量定律	254
量子效率	255
光化反应动力学	257
光化平衡和温度对光化学反应的影响	259
感光反应、化学冷光	260
*§ 11.13 激光化学简介	262
激光产生的原理	263
激光在化学中的某些应用	265
§ 11.14 在溶液中进行反应	269
溶剂对反应速度的影响	269
溶液中的快速反应——松弛方法	273
*§ 11.15 流动体系反应动力学简介	277
几种理想的简单反应器	277
管式反应器的速度表示法	278

管式反应器的速度方程式确定法	281
积分反应器与微分反应器	285
非等容体系的速度表示式	289
本章基本要求	292
课外参考读物	292
习题	293
第十二章 吸附作用与多相催化	301
§ 12.1 吸附等温线	303
兰格缪尔等温式	305
弗伦德利希等温式	311
BET 公式	313
乔姆金方程式	321
§ 12.2 吸附现象的本质——化学吸附和物理吸附	322
§ 12.3 化学吸附热	330
§ 12.4 吸附和解吸速度方程式	334
理想吸附层的吸附和解吸速度公式	335
真实吸附层的吸附和解吸速度公式——叶洛维奇方程式	336
§ 12.5 化学吸附与催化反应	340
§ 12.6 气固相催化反应动力学	343
表面反应为控制步骤时的速度表示式	344
吸附或解吸是速度控制步骤时的速度表示式	354
没有控制步骤的反应	359
§ 12.7 扩散的影响	361
外扩散效应的影响	362
内扩散效应的影响	364
§ 12.8 催化剂概论	366
催化剂与催化作用	366
催化剂的活性和选择性	371
助催化剂	374
载体	375
毒物	376
对最佳催化剂的基本要求	377
*§ 12.9 催化作用原理简介	378

金属催化剂及其催化作用	378
半导体催化剂的结构和催化活性	384
绝缘体催化剂的结构与催化作用	391
均相酸碱催化	395
络合(活化)催化	398
*§ 12.10 均相催化剂的固体化	406
本章基本要求	408
课外参考读物	409
习题	409
第十三章 表面现象	412
§ 13.1 表面自由能与表面张力	413
表面自由能和表面张力	413
表面张力与温度的关系	417
*等张比容	419
§ 13.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压	421
弯曲表面下的压力	422
弯曲表面上的蒸气压	425
§ 13.3 液体的铺展与湿润	426
液体的铺展	426
润湿作用	426
§ 13.4 溶液界面吸附	428
溶液的表面张力	428
吉布斯吸附公式	429
分子在两相界面上的定向排列	434
固体在溶液中的吸附——吸附等温线	436
*影响溶液中吸附的一些因素	438
*色谱法	439
*§ 13.5 不溶性表面膜	441
不溶性表面膜	441
表面膜的结构	443
§ 13.6 表面活性剂及其作用	446
表面活性剂的分类	447
表面活性剂的结构对其效率及有效值的影响	449

表面活性剂的几种重要作用·····	456
本章基本要求·····	460
课外参考读物·····	460
习题·····	461
第十四章 胶体分散体系和大分子 ·····	463
§ 14.1 胶体和胶体的基本特性·····	463
§ 14.2 溶胶的制备和净化·····	468
溶胶的制备·····	468
溶胶的净化·····	471
§ 14.3 溶胶的动力性质·····	473
布朗运动·····	473
扩散和渗透压·····	475
沉降和沉降平衡·····	477
§ 14.4 溶胶的光学性质·····	480
丁铎尔效应和雷利公式·····	481
*超显微镜的原理和粒子大小的测定·····	483
§ 14.5 溶胶的电学性质·····	484
电动现象·····	484
双电层和电动电势·····	487
§ 14.6 溶胶的稳定性和聚沉作用·····	491
溶胶的稳定性·····	491
影响聚沉作用的一些因素·····	492
§ 14.7 乳状液·····	496
乳化剂的作用·····	496
乳状液的变化和破坏·····	498
§ 14.8 合成大分子的机理和动力学方程式·····	499
大分子概说·····	499
加聚作用的机理和动力学方程式·····	500
缩聚作用的机理和动力学方程式·····	505
加聚作用和缩聚作用的比较·····	507
§ 14.9 大分子溶液——分子量和分子量分布·····	508
§ 14.10 唐南平衡·····	519
§ 14.11 天然大分子——蛋白质、核酸、多糖、聚异戊二烯·····	521

蛋白质	522
核酸	523
多糖	526
聚异戊二烯	526
本章基本要求	527
课外参考读物	527
习题	528
习题答案	531

第八章 电解质溶液

电化学主要是研究电能和化学能之间的相互转化以及研究转化过程中的有关现象的科学。

早在十八世纪中叶，人们就已观察到某些电学现象与化学变化之间有一定的联系。自从1799年伏打(Volta)创制了第一个原电池之后，就具备了利用直流电进行广泛研究的可能性。例如在这以后不久，就有人对水进行电解，也有人利用电解的方法制出了碱金属。1833年法拉第(Faraday)根据多次实验的总结，归纳出法拉第定律，这个定律为以后的电解工业奠定了理论的基础。1870年以后，人们创制了发电机，电解才被广泛地应用于工业中。

生产上的需要推动着电化学的发展。电化工业在今天已经成为国民经济中的重要组成部分。许多有色金属以及稀有金属的冶炼和精炼都采用电解的方法，例如铝、镁、钾、钠、锆、铀和钍等都是用电解法来冶炼的。其他如铜、铅和锌的精炼，以及在精炼过程中从阳极泥中回收一些贵重金属如金、银等，也都是利用电解的方法来实现的。利用电解方法可以制备许多基本的化工产品，如氢氧化钠、氯酸钾、过氧化氢等，有机合成工业也常利用电化学反应来完成。我国拥有极丰富的水力资源，有巨大的发电潜力，因此，电化工业必将随着我国社会主义建设而得到迅速发展。

在实用电化发展的同时，电化学中的一些理论也得到了发展。主要有以下几个方面：电解质的电离理论、离子互吸理论、电导理论、原电池电动势的产生理论、电极反应动力学的理论等等。这些理论推动了电化发展的。

一般说来, 电化学所研究的主要内容有如下几个方面: (1) 电解质溶液理论(离子互吸、离子水合、离子缔合、电导理论、离子平衡等), (2) 电化学平衡(可逆电池、电极电势、电动势与热力学函数之间的关系等), (3) 电极过程(从动力学角度阐明电极上所发生的反应), (4) 电化学的应用(在分析化学中的应用, 在工业上的应用)等。电化学的内容相当广泛。我们只能简要地讨论其中的一部分。在本章中讨论电解质溶液, 以后两章分别讨论可逆电池的电动势和电解与极化作用。

§ 8.1 法拉第定律

在电解质溶液中, 有正负离子存在。如在溶液中放置两个电极, 并在电极上施以电位差(即接以外电源), 如图 8.1。当通电后正离子移向阴极, 负离子移向阳极。并在电极上发生化学反应。在阴极上发生还原作用, 在阳极上发生氧化作用。例如用惰性电极进行电解:

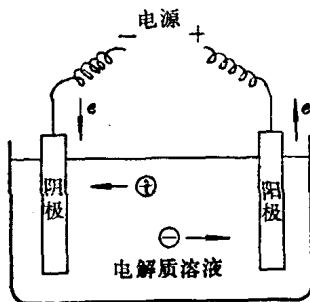
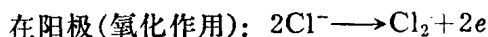
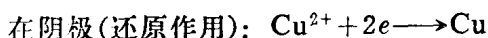
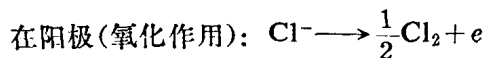
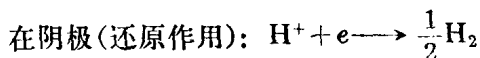


图 8.1 电解池

(1) 电解 CuCl_2 溶液,



(2) 电解 HCl 溶液,



(3) 电解 Na_2SO_4 溶液,

在阴极(还原作用): $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$

在阳极(氧化作用): $2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$

在(3)中溶液中的正离子 H^+ 较 Na^+ 更易于在阴极放电, Na^+ 离子只是移向阴极但并不在阴极放电。同样在阳极上起作用的是水溶液中的 OH^- , 而不是 SO_4^{2-} 离子, 但 SO_4^{2-} 也移向阳极而参与导电。在电极上进行的反应与电解质的种类、溶剂的性质、电极材料、离子浓度、温度等有关。例如对 FeCl_3 溶液, 在阴极上 Fe^{3+} 离子也可以进行 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} - e$ 的还原反应, 在电解 CuCl_2 溶液时若用 Cu 为电极, 则在阳极可发生:

Cu (电极材料) $\rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ 的反应。但不论发生什么反应, 在电解过程中在阳极总是发生氧化作用, 在阴极总是发生还原作用。

由此可见, 通电子电解质溶液(或熔化状态的电解质)后, 发生离子的迁移和电解作用。

法拉第归纳了多次实验, 于 1833 年得出一个规律, 通称为法拉第定律: 通电子电解质溶液之后, (1) 在电极上起作用物质的数量与通入的电量成正比; (2) 将几个电解池串联, 通入电流后, 在各个溶液的两极上起作用物质的当量数相同。

由于每当有 1 克当量的物质起作用就需要 96484.6 库仑的电量(96484.6 库仑通常也近似地写作 96500 库仑并用符号 \mathcal{F} 表示), 因此法拉第定律可写作:

$$Q = n\mathcal{F} \quad (8.1)$$

式中 Q 是通入的电量, n 是在电极上发生化学反应的物质的当量数^①。

^① 根据 SI 单位, \mathcal{F} 等于 96484.6 库/摩, 意即 \mathcal{F} 为一摩尔电子所具有的电量。 n 是电极上有一摩尔物质电解时, 所需电子的摩尔数。例如当 1 摩尔 Cu^{2+} 在电极上还原为 Cu 时, 需要 2 摩尔的电子, 所以 $n=2$ 。

法拉第定律是没有任何限制条件的,在任何温度、压力下均可适用。而且实验愈精确,所得的结果亦愈与法拉第定律相吻合。此类定律在科学上并不多见。

在实际电解时,电极上常发生副反应或次级反应。(例如镀锌时,在阴极上除了进行锌离子的还原反应以外,同时还可能发生氢离子的还原副反应。又例如电解食盐溶液时,在阳极上所生成的氯气,有一部分溶解在溶液中发生次级反应而生成次氯酸盐和氯酸盐。)因此要析出一定数量的某一种物质时,实际上所消耗的电量要比按照法拉第定律计算所需的理论电量多一些。此二者之比称为电流效率,通常用百分数来表示。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{析出一定数量的某种物质,根据法拉第定律所需消耗的电量}}{\text{通过电极的总电量(即实际所消耗的电量)}} \times 100\%$$

或者写为:

$$\text{电流效率} = \frac{\text{通过一定电量后,电极上产物的实际重量}}{\text{当通过同一电量时,根据法拉第定律应获得产物的重量}} \times 100\%$$

例题 有 10×10 厘米² 的薄金属片,需要在两面都镀上一层 0.05 毫米厚的 Ni。已知金属 Ni 的密度为 $8.9 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$, 并且假定电镀时 Ni 能均匀地分布在金属片的两面,设电流效率等于 96.0%。试求要得到上述厚度的镍层时,用 2.0 安的电流强度需要通过多少时间?(镀液中的镍是二价离子)

解: 金属片的两面的总面积等于 200 厘米²(由于金属片很薄,故可略去其侧面面积),所以镀上去的镍为 $200 \times 0.005 = 1.0$ 厘米³,其重量等于 8.9 克。

镍的原子量为 58.69,所以 8.9 克等于 $\frac{8.9}{58.69/2} = 0.303$ 克当量的 Ni。理论上

所需的电量为: $0.303 \times 26.80 = 8.12$ 安·时(1 法拉等于 26.80 安·时)。由于电流效率等于 96.0%,所以实际上所需的电量为 $8.12/0.96 = 8.46$ 安·时。因此用 2 安的电流就需要通 4.23 时(即 4 小时 14 分钟)。

§ 8.2 离子的电迁移和迁移数

离子的电迁移现象

通电于溶液之后,在电极上发生电解作用,在溶液中正、负离子分别向阴阳两极移动,最后在两极旁溶液的浓度有了变化。可以用图 8.2 的示意图来说明溶液中各部分浓度变化的情况。设想在两个惰性电极之间有想象的平面 AA 和 BB ,将溶液分为三个部分——阳极部、阴极部及中部。

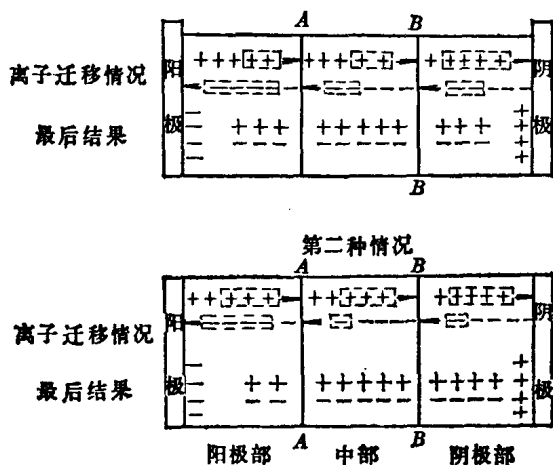


图 8.2 离子的电迁移现象

假定未通电前,各部均含有五个当量的正离子和负离子。图中用+或-的个数来表示正、负离子的当量数。今通入四法拉第的电量之后,有四个当量的负离子起氧化作用沉积于阳极上,同时也有四个当量的正离子起还原作用沉积于阴极上,在溶液中的离子也同时发生迁移。

考虑到正、负离子的速率不同。

1. 假如正、负离子的速率相等,导电的任务各分担一半。在 AA 平面上,有两个当量的正离子及两个当量的负离子通过,在 BB

面上亦然(如图中的上半部所示)。通完电之后,中部溶液的浓度不变,阳极部及阴极部的浓度彼此相同,但与原溶液的浓度不同。

2. 假如正离子的速率三倍于负离子,则在溶液中的任一平面上,将有三个当量的正离子及一个当量的负离子通过(如图的下半部所示)。通电完毕后,中部溶液的浓度仍保持不变,但阳极部及阴极部的浓度彼此不同,且与原浓度也不同。

从上述示例中可以看出:

$$(1) \frac{\text{阳极部克当量数的减少}}{\text{阴极部克当量数的减少}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)} \\ = \frac{\text{正离子的速率}(u_+)}{\text{负离子的速率}(u_-)} \quad (8.2)$$

(2) 向两个方向迁移的正、负离子其当量数的总和恰等于通入电量的总法拉第数。

上面讨论的是惰性电极的情况。若电极本身也参加反应,则阴极区和阳极区溶液浓度的变化情况要复杂一些。

离子的迁移速率——淌度

在外加电场的作用下,溶液中的正离子向阴极移动,负离子向阳极移动。离子在电场中运动的速度,除了与离子本性(离子半径和电荷等)和溶剂的性质(粘度等)有关以外,还与电位梯度 dE/dl 有关。这是因为推动离子运动的电场力取决于电位梯度。因此离子的速率可以写作:

$$u_+ = U_+ \frac{dE}{dl} \\ u_- = U_- \frac{dE}{dl} \quad (8.3)$$

式中 U_+ 和 U_- 是比例常数,称为离子淌度,其中包含着除电位梯度以外的其他因素,可以看作是当电位梯度等于 1 伏·米⁻¹ 时的离子速率,有时又称为离子的绝对速率。(离子在电场中的移动速度受两极间的电位降和极间距离的影响,而淌度则已指定电位