

高等学校教材

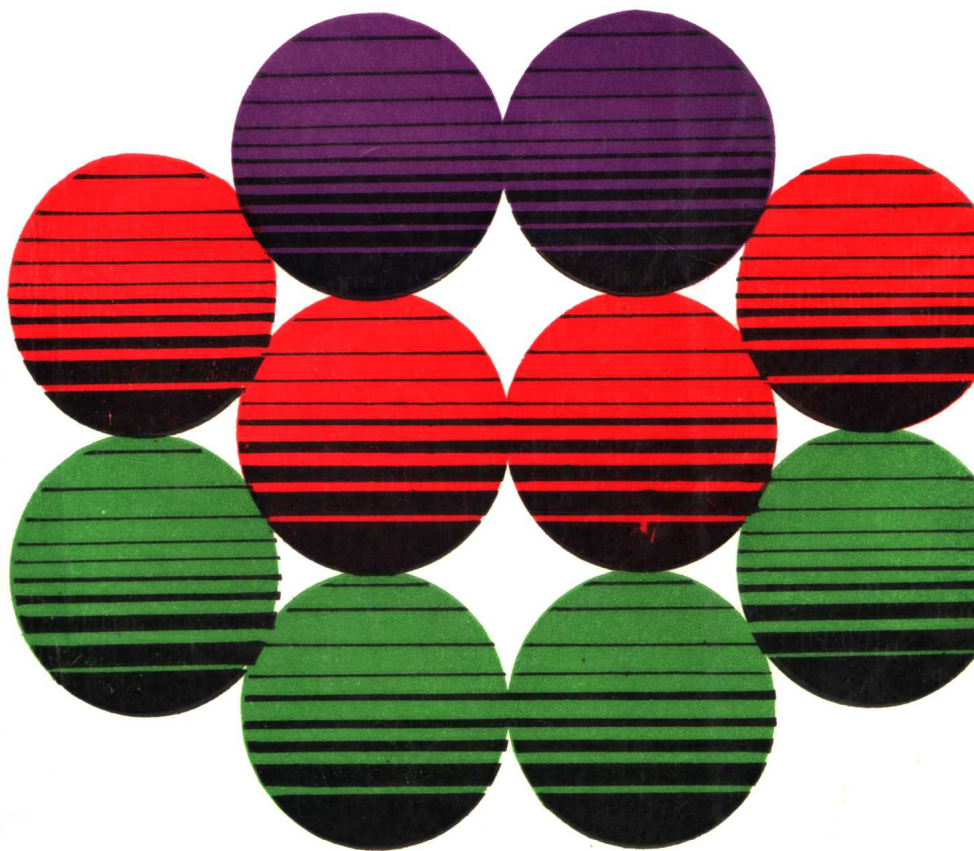
# 物理化学

(第四版)

南京大学物理化学教研室

傅献彩 沈文霞 姚天扬 编

· 下 册 ·



高等学校教材

# 物 理 化 学

(第四版)

下 册

南京大学物理化学教研室  
傅献彩 沈文霞 姚天扬 编

高等教育出版社

## 内 容 提 要

本书是在1979年修订的第三版《物理化学》的基础上,参照近年来我国有关高等院校物理化学课程现状进行修订的。全书重点阐述了基本概念和基本理论,同时考虑到不同读者的需要也适当介绍了一些与学科发展趋势有关的内容。各章均附有课外阅读的参考书目,以扩展教材内容的深度和广度。为便于读者巩固所学到的知识、提高理解能力,同时也为了便于自学,书中编入较多的例题和习题,书末附有答案。全书采用了以国际单位制(SI)单位为基础的《中华人民共和国法定计量单位》和国家标准(GB)中所规定的符号。

全书分上、下两册。上册内容有热力学第一定律,第二定律,统计热力学基础,溶液、相平衡、化学平衡诸章;下册内容有电解质溶液,可逆电池电动势及其应用,电解和极化作用,化学动力学基础(I)、(II),界面现象,胶体与大分子诸章。

本书可作为高等院校理科化学各专业物理化学课程的教材,也可供高等师范院校和工科院校的有关专业参考使用。

### 高等学校教材 物 理 化 学 (第 四 版) 下 册

南京大学物理化学教研室  
傅献彩 沈文霞 姚天扬 编

\*

高等教育出版社出版  
新华书店总店北京科技发行所发行  
北京印刷三厂印刷

\*

开本 850×1168 1/32 印张 19 字数 470 000  
1961年8月第1版 1990年10月第4版 1990年10月第1次印刷  
印数 0001—9 150

ISBN 7-04-003163-9/O·980

定价 4.20 元

## 下册目录

<b>第七章 电解质溶液</b> .....	505
§ 7.1 电化学的基本概念和法拉第定律 .....	507
基本概念 .....	507
法拉第定律 .....	509
§ 7.2 离子的电迁移和迁移数 .....	513
离子的电迁移现象 .....	513
离子迁移率和迁移数 .....	515
离子迁移数的测定 .....	518
§ 7.3 电导 .....	522
电导、电导率、摩尔电导率 .....	522
电导的测定 .....	524
电导率、摩尔电导率与浓度的关系 .....	527
离子独立移动定律和离子的摩尔电导率 .....	530
电导测定的一些应用 .....	535
§ 7.4 强电解质溶液理论简介 .....	541
电解质的平均活度和平均活度系数 .....	541
离子强度 .....	546
强电解质溶液离子互吸理论 .....	547
德拜-休克尔-昂萨格电导理论 .....	554
*德拜-休克尔极限公式 .....	559
本章基本要求 .....	571
课外参考读物 .....	571
复习题 .....	572
习题 .....	573
<b>第八章 可逆电池的电动势及其应用</b> .....	578
§ 8.1 可逆电池和可逆电极 .....	579
可逆电池和不可逆电池 .....	579

可逆电极的类型和电极反应 .....	582
§ 8.2 电动势的测定 .....	584
对消法测电动势 .....	584
标准电池 .....	586
§ 8.3 可逆电池的书写方法及电动势的取号 .....	587
可逆电池的书写方法 .....	587
可逆电池电动势的取号 .....	588
§ 8.4 可逆电池的热力学 .....	589
可逆电池电动势 $E$ 与参加反应各组分活度的关系 .....	589
从标准电动势 $E^\ominus$ 求反应的平衡常数 $K^\ominus$ .....	590
从电动势 $E$ 及其温度系数求反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ .....	592
§ 8.5 电动势产生的机理 .....	595
电极与电解质溶液界面间电势差的形成 .....	595
接触电势 .....	596
液体接界电势 .....	596
电动势的产生 .....	597
§ 8.6 电极电势和电池的电动势 .....	598
标准氢电极和标准电极电势 .....	598
电池电动势的计算 .....	602
关于标准电极电势的符号和电池电动势的计算方法 .....	609
内电位与外电位 .....	611
*电化学位 .....	614
膜电势 .....	616
§ 8.7 浓差电池和液体接界电势的计算公式 .....	617
浓差电池 .....	617
液接电势的计算公式 .....	618
§ 8.8 电动势测定的应用 .....	622
电解质溶液平均活度系数的测定 .....	622
求难溶盐的活度积 .....	623
pH 值的测定 .....	624

*离子选择性电极 .....	630
*化学传感器简介 .....	631
电势-pH图及其应用 .....	636
§ 8.9 生物电化学 .....	643
细胞膜与膜电势 .....	643
电化学在生物体中的应用 .....	645
本章基本要求 .....	646
课外参考读物 .....	647
复习题 .....	648
习题 .....	649
<b>第九章 电解与极化作用</b> .....	<b>658</b>
§ 9.1 分解电压 .....	658
§ 9.2 极化作用 .....	661
浓差极化 .....	662
电化学极化 .....	664
超电势的测定 .....	664
氢超电势 .....	668
§ 9.3 电解时电极上的反应 .....	672
金属的析出与氢的超电势 .....	672
金属离子的分离 .....	675
电解还原与氧化的应用 .....	676
§ 9.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化 .....	679
金属的电化学腐蚀 .....	679
金属的防腐 .....	685
金属的钝化 .....	688
§ 9.5 化学电源 .....	689
本章基本要求 .....	694
课外参考读物 .....	694
复习题 .....	695

习题	696
<b>第十章 化学动力学基础(一)</b>	<b>700</b>
§ 10.1 化学动力学的任务和目的	700
§ 10.2 化学反应速率表示法	703
§ 10.3 化学反应的速率方程	707
基元反应和非基元反应	708
反应级数和反应的速率常数	710
§ 10.4 具有简单级数的反应	711
一级反应	712
二级反应	715
三级反应	721
零级反应	724
反应级数的测定法	726
§ 10.5 几种典型的复杂反应	734
对峙反应	734
平行反应	737
连续反应	739
§ 10.6 温度对反应速率的影响——阿仑尼乌斯经验式	742
§ 10.7 活化能 $E_a$ 对反应速率的影响	747
活化能	747
活化能与温度的关系	750
活化能的求算	754
§ 10.8 链反应	756
直链反应—— $H_2$ 和 $Cl_2$ 反应的历程	757
支链反应—— $H_2$ 和 $O_2$ 反应的历程	760
§ 10.9 拟定反应历程的一般方法	763
本章基本要求	771
课外参考读物	771
复习题	772

习题	773
<b>第十一章 化学动力学基础(二)</b>	<b>786</b>
§ 11.1 碰撞理论	786
双分子的互碰频率	786
硬球碰撞模型	790
微观反应与宏观反应之间的关系	793
反应阈能与实验活化能的关系	795
概率因子	797
§ 11.2 过渡态理论	798
势能面	799
由过渡态理论计算反应速率	802
$E_a$ 、 $E_b$ 、 $E_0$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与 $E_a$ 和指前因子 $A$ 之间的关系	810
§ 11.3 单分子反应理论	812
*§ 11.4 分子反应动态学简介	816
研究分子反应的实验方法	817
分子碰撞与态-态反应	819
直接反应碰撞和形成络合物的碰撞	821
§ 11.5 在溶液中进行的反应	823
溶剂对反应速率的影响	824
原盐效应	826
扩散控制反应	828
§ 11.6 快速反应的测试	832
弛豫法	832
闪光光解	836
§ 11.7 光化学反应	837
光化学基本定律	839
量子产率	839
分子的能态	841
光化反应动力学	844



光化平衡和温度对光化学反应的影响 .....	846
感光反应、化学发光 .....	848
<b>§ 11.8 催化反应动力学 .....</b>	<b>850</b>
催化剂与催化作用 .....	850
均相酸碱催化 .....	855
络合催化(配位催化) .....	858
酶催化反应 .....	862
*自催化反应和化学振荡 .....	867
本章基本要求 .....	874
课外参考读物 .....	874
复习题 .....	876
习题 .....	878
<b>第十二章 界面现象 .....</b>	<b>883</b>
<b>§ 12.1 表面吉布斯自由能和表面张力 .....</b>	<b>885</b>
表面吉布斯自由能和表面张力 .....	885
界面张力与温度的关系 .....	889
<b>§ 12.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压 .....</b>	<b>890</b>
弯曲表面下的压力 .....	890
杨-拉普拉斯公式 .....	892
弯曲表面上的蒸气压 .....	895
<b>§ 12.3 液体界面的性质 .....</b>	<b>897</b>
液体的铺展 .....	897
溶液的表面张力与浓度的关系 .....	898
吉布斯吸附公式 .....	900
分子在两相界面上的定向排列 .....	906
<b>§ 12.4 不溶性表面膜 .....</b>	<b>908</b>
不溶性表面膜 .....	908
*表面膜的结构 .....	911
<b>§ 12.5 液-固界面现象 .....</b>	<b>913</b>

粘附功、浸湿功和铺展系数 .....	914
接触角与润湿作用 .....	916
§ 12.6 表面活性剂及其作用 .....	918
表面活性剂的分类 .....	918
表面活性剂的结构对其效率及有效值的影响 .....	921
表面活性剂的几种重要作用 .....	928
§ 12.7 固体表面的吸附 .....	934
吸附等温线 .....	935
兰缪尔等温式 .....	937
弗伦德利希等温式 .....	942
BET公式 .....	943
乔姆金方程式 .....	948
吸附现象的本质——化学吸附和物理吸附 .....	949
化学吸附热 .....	957
固体在溶液中的吸附——吸附等温线 .....	960
§ 12.8 吸附速率——吸附和解吸速率方程式 .....	961
理想吸附层的吸附和解吸速率公式 .....	963
真实吸附层的吸附和解吸速率公式——叶洛维奇方程式 .....	964
§ 12.9 气-固相表面催化反应 .....	968
化学吸附与催化反应 .....	968
气-固相表面催化反应速率 .....	971
本章基本要求 .....	978
课外参考读物 .....	979
复习题 .....	980
习题 .....	982
<b>第十三章 胶体分散体系和大分子溶液 .....</b>	<b>987</b>
§ 13.1 胶体和胶体的基本特性 .....	987
§ 13.2 溶胶的制备和净化 .....	992
溶胶的制备 .....	992

溶胶的净化 .....	996
§ 13.3 溶胶的动力性质 .....	998
布朗运动 .....	998
扩散和渗透压 .....	1000
沉降和沉降平衡 .....	1004
§ 13.4 溶胶的光学性质 .....	1008
丁铎尔效应和瑞利公式 .....	1008
*超显微镜的原理和粒子大小的测定 .....	1011
§ 13.5 溶胶的电学性质 .....	1012
电动现象 .....	1013
双电层和电动电势 .....	1017
§ 13.6 溶胶的稳定性和聚沉作用 .....	1023
溶胶的稳定性 .....	1023
影响聚沉作用的一些因素 .....	1024
胶体稳定性的DLVO理论简介 .....	1028
§ 13.7 乳状液 .....	1030
乳化剂的作用 .....	1031
乳状液的转化和破坏 .....	1033
§ 13.8 大分子概说 .....	1034
*§ 13.9 加聚和缩聚作用的机理和动力学方程式 .....	1036
加聚作用的机理和动力学方程式 .....	1036
缩聚作用的机理和动力学方程式 .....	1041
§ 13.10 大分子的相对分子质量 .....	1043
聚合物的平均相对分子质量 .....	1044
聚合物的相对分子质量及其分布的测定方法 .....	1047
§ 13.11 唐南平衡 .....	1055
§ 13.12 天然大分子 .....	1058
蛋白质 .....	1059
核酸 .....	1061

多糖 .....	1063
天然橡胶 .....	1063
*§ 13.13 流变学简介 .....	1065
牛顿流体 .....	1066
非牛顿流体 .....	1067
触变性流体 .....	1069
粘弹性流体 .....	1071
§ 13.14 凝胶 .....	1073
凝胶的基本特征和凝胶的分类 .....	1073
凝胶的制备 .....	1074
凝胶的性质 .....	1075
本章基本要求 .....	1076
课外参考读物 .....	1077
复习题 .....	1078
习题 .....	1079
习题答案 .....	1083
全书索引 .....	1090

## 第七章 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及转化过程中有关规律的科学。

早在 1600 年吉尔白特(Sir William Gilbert, 1544~1603, 他当时是伊丽莎白女王的医生)观察到用毛皮擦过的琥珀有吸引其他轻微物体的能力, 就用“electric”(希腊语“琥珀”)这个字来描述这样的行为。但直到 1799 年伏打(Alessandro Volta, 1745~1827, 意大利物理学家)从银片、锌片交替的叠堆中成功地产生了可见火花, 才提供了用直流电源进行广泛研究的可能性。1807 年戴维(H. Davy, 1778~1829, 英国化学家)用电解成功地从钠、钾的氢氧化物中分离出了金属钠和钾。1833 年法拉第(Michael Faraday, 1791~1867, 英国物理学家和化学家)根据多次实验结果归纳出了著名的法拉第定律, 为电化学的定量研究和为以后的电解工业奠定了理论基础。但直到 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, 电化学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、铯、锂和铯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、氯气、氯酸钾、过氧化氢以及一些有机化合物等, 在化工生产中也广泛采用电催化和电合成反应。

电镀工业与机械工业、电子工业和人们日常生活都有密切的

关系,绝大部分机械部件、电子工业中的各种电器零件都要镀上很薄的金属镀层,从而起到装饰、防腐、增加抗磨能力和便于焊接等作用。此外,工业上近年来发展很快的电解加工、电铸、电抛光、铝的氧化保护、电着色以及电泳喷漆法等等也都是采用电化学方法。

化学电源是电化学在工业上应用的另一个重要方面,锌锰干电池、铅酸蓄电池等以其稳定又便于移动等特点在日常生活和汽车工业等方面已起了重要作用,随着尖端科技如火箭、宇宙飞船、半导体、集成电路、大规模集成电路等的迅速发展对化学电源也提出了新的要求,故而能连续工作的燃料电池,各种体积小、重量轻,既安全又便于存放的新型高能电池、微型电池不断地被研制、开发,使得它们在照明、宇航、通讯、生化、医学等方面得到了越来越广泛的应用。

在实用电化学发展的同时,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、强电解质溶液的离子互吸理论和电导理论、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学的发展。

一般说来,电化学所研究的主要内容大体上有如下几个方面:(1)电解质溶液理论(如离子互吸、离子水合、离子缔合、电导理论、电离平衡等),(2)电化学平衡(如可逆电池、电极电势、电动势以及可逆电池电动势与热力学函数之间的关系等),(3)电极过程(如从动力学的角度阐明电极上所发生反应的细节),(4)实用电化学(电化学原理在各有关领域中的应用,如半导体电化学、燃料电池等)。电化学的内容相当广泛,并已形成一支独立的科学,在本书中我们只能简要地讨论其中的一部分,主要着重于电化学中的基本原理和共同规律,我们将分电解质溶液、可逆电池的电动势及电解与极化三个部分进行讨论。

## § 7.1 电化学的基本概念和法拉第定律

### 基本概念

能导电的物质称为导体,简称导体。导体大体上可分为两类,第一类导体是电子导体,例如金属、石墨及某些金属的化合物(如 WC)等,它是靠自由电子的定向运动而导电,在导电过程中自身不发生化学变化。当温度升高时由于导电物质内部质点的热运动加剧,阻碍自由电子的定向运动,因而电阻增大,导电能力降低。第二类导体是离子导体,它依靠离子的定向运动(即离子的定向迁移)而导电,例如电解质溶液或熔融的电解质等。当温度升高时,由于溶液的粘度降低,离子运动速度加快,在水溶液中离子水化作用减弱等原因,导电能力增强。为了使电流流过电解质溶液,须将两个第一类导体作为电极(electrode)浸入溶液,使电极与溶液直接接触。当电流流过溶液时,正负离子分别向两极移动,同时在电极上有氧化还原反应发生。若用第一类导体联结两个电极并使电流在两极间通过,则构成外电路,这种装置就叫做电池(cell)。若在外电路中并联一个有一定电压的外加电源,则将有电流从外加电源流入电池,迫使电池中发生化学变化,此时电能就转变为化学能,该电池就称为电解池(electrolytic cell)。若电池能自发地在两极上发生化学反应,并产生电流,此时化学能转化为电能,则该电池就称为原电池(primary cell)。

无论是在原电池还是电解池中,总是把电势<sup>●</sup>较低的极称为负极,把电势较高的极称为正极。电流总是由正极流向负极(根据电学中的规定,电子的流向和电流的方向刚好相反)。另外,总是把

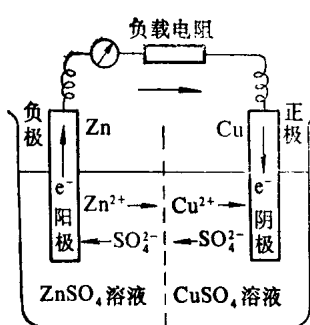
---

● 有人认为“电势”和“电位”是同义词,也有人认为“电位”带有绝对值的含义,而“电势”则有相对值的含义。目前我国对这两个词常不予区分,在本书中也沿用经常使用的惯例而不予区分。

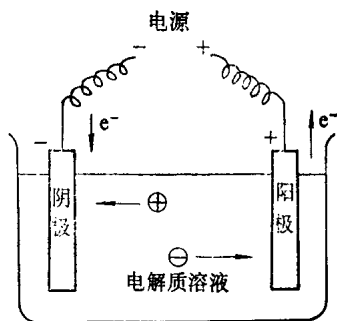
在其上面发生氧化反应的电极称为阳极(anode),发生还原反应的电极称为阴极(cathode)。所以在电解池中,与外加电源负极相接的电极接受电子,电势较低,发生还原反应,所以该电极是负极也是阴极,与外加电源正极相接的电极电势较高,发生氧化反应,所以该电极是正极也是阳极。而在原电池中,情况则不同。以丹尼尔电池为例,Zn极发生氧化反应是阳极,但它输出多余的电子,电势较低,所以Zn极也是负极,而Cu极发生还原反应是阴极,它接受电子,电势较高,所以Cu极是正极。这些关系可用图7.1和表7.1表示。

表7.1 电极名称和过程

电 极	阳 极	阴 极
发生作用	氧化作用	还原作用
电极电势	电势高, 正(+)极	电势低, 负(-)极
电解池 原电池	电势低, 负(-)极	电势高, 正(+)极



(a)丹尼尔电池



(b)电解池

图 7.1 原电池和电解池

当电池中(包括原电池和电解池)有电流通过时,第一类导体



中的电子和第二类导体中的离子在电场的作用下都作定向移动。在电解质溶液(或熔化状态下的电解质)中电流的传导是通过离子的定向移动而完成的,阴离子(anion)总是移向阳极(不一定是正极),而阳离子(cation)总是移向阴极(不一定是负极)。当阴、阳离子分别接近异性电极时,在电极与溶液接触的界面上分别发生电子的交换(离子或电极本身发生氧化或还原反应)。整个电流在溶液中的传导是由阴、阳离子的移动而共同承担。

例如,用惰性电极施加一定外电压进行电解,(见图 7.1(b))

(1) 电解  $\text{CuCl}_2$  溶液

在阴极(还原作用):  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$

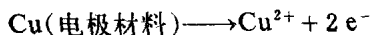
在阳极(氧化作用):  $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

(2) 电解  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液

在阴极:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$

在阳极:  $2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

在(2)中溶液中的正离子  $\text{H}^+$  较  $\text{Na}^+$  更易于在阴极放电,  $\text{Na}^+$  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  $\text{OH}^-$ , 而不是  $\text{SO}_4^{2-}$  离子, 但  $\text{SO}_4^{2-}$  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、外加电源的压力、离子浓度、温度等有关。例如, 电解  $\text{FeCl}_3$  溶液时, 在阴极上  $\text{Fe}^{3+}$  离子也可以进行  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$  的还原反应。在电解  $\text{CuCl}_2$  溶液时若用  $\text{Cu}$  为电极, 则在阳极可发生下述反应:



### 法拉第定律

法拉第归纳了多次实验的结果, 于 1833 年总结出了一条基本规律, 称为法拉第定律(Faraday's Law): 通于电解质溶液之