

物理化学

(第二版)

下册

高等学校教材

天津大学物理化学教研室编

高等教育出版社

高等学校教材

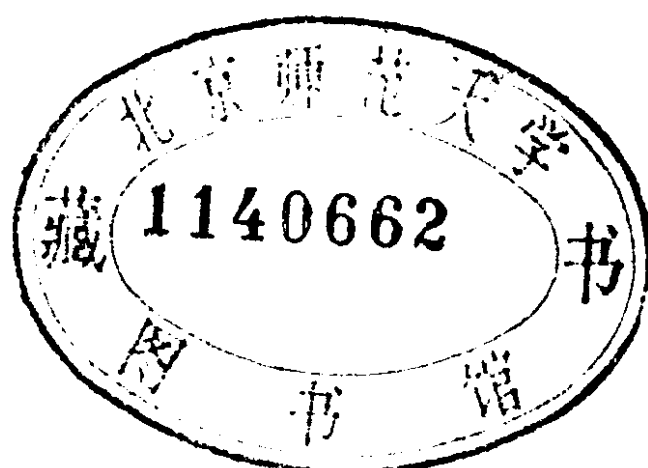
苏1/233/2/

物 理 化 学

(第二版)

下 册

天津大学物理化学教研室 编



高等教育出版社

高等学校教材
物 理 化 学
(第二版)
下 册

天津大学物理化学教研室编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
太阳宫印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.875 字数 335,000
1979年5月第1版 1983年4月第2版 1983年10月第1次印刷
印数 00,001—24,500册
书号 13010·0876 定价 1.60 元

目 录

第六章 电化学	1
(一) 电解质溶液	1
§ 6-1 导体及电解质溶液的导电	1
§ 6-2 法拉第定律	3
§ 6-3 离子的迁移数	4
§ 6-4 电导、比电导和摩尔电导	10
§ 6-5 离子独立运动定律	16
* § 6-6 摩尔电导与离子淌度	17
§ 6-7 电导测定的应用	19
§ 6-8 电解质平均活度和平均活度系数	22
§ 6-9 德拜-尤格尔极限公式	26
(二) 原电池	30
§ 6-10 可逆电池	30
§ 6-11 韦思顿标准电池	33
* § 6-12 电池电动势的测定	34
§ 6-13 原电池热力学	35
§ 6-14 原电池的基本方程——能斯特方程	37
* § 6-15 标准电动势的测定	39
§ 6-16 电极电位和电池电动势	40
§ 6-17 电极的种类	47
§ 6-18 浓差电池	54
§ 6-19 液体接界电位	55
(三) 极化作用	57
§ 6-20 分解电压	57
§ 6-21 极化作用	59

§ 6-22 电解时的电极反应·····	62
习 题·····	63
第七章 统计热力学初步 ·····	70
§ 7-1 基本概念·····	71
§ 7-2 分布的微态数及物系的总微态数·····	79
§ 7-3 最可几分布与平衡分布·····	84
§ 7-4 玻尔兹曼分布·····	89
§ 7-5 粒子配分函数的计算·····	95
§ 7-6 物系的内能与配分函数的关系·····	105
§ 7-7 物系的 C_V 与配分函数的关系·····	112
§ 7-8 物系的熵与配分函数的关系·····	115
§ 7-9 其他热力学性质与配分函数的关系·····	125
§ 7-10 理想气体的化学平衡常数·····	129
习 题·····	133
第八章 表面现象 ·····	138
§ 8-1 表面自由焓和表面张力·····	139
§ 8-2 润湿现象·····	145
§ 8-3 弯曲液面的附加压力和毛细现象·····	147
§ 8-4 亚稳状态和新相的生成·····	151
§ 8-5 固体表面上的吸附作用·····	158
§ 8-6 等温吸附·····	162
§ 8-7 溶液表面的吸附现象·····	173
* § 8-8 表面活性物质·····	179
习 题·····	186
第九章 化学动力学基础 ·····	190
§ 9-1 化学反应的速度·····	191
(一) 化学反应的速度方程·····	195
§ 9-2 化学反应的速度方程·····	195
§ 9-3 速度方程的积分形式·····	201
§ 9-4 动力学计算举例·····	213
§ 9-5 速度方程的确定·····	218
§ 9-6 温度对反应速度的影响·····	234

§ 9-7 活化能·····	240
(二) 复杂反应的速度与机理·····	245
§ 9-8 典型复杂反应·····	246
§ 9-9 复杂反应速度的近似处理法·····	260
§ 9-10 单分子反应机理·····	264
§ 9-11 连锁反应·····	267
(三) 反应速度理论·····	276
§ 9-12 气体反应的碰撞理论·····	276
* § 9-13 碰撞理论与阿累尼乌斯方程的比较·····	280
§ 9-14 位能面与反应途径·····	285
§ 9-15 过渡状态理论·····	289
* § 9-16 分子反应力学·····	299
习 题·····	299
第十章 各类特殊反应的动力学 ·····	312
(一) 溶液中反应和多相反应·····	312
§ 10-1 溶液中反应·····	312
* § 10-2 多相反应·····	319
(二) 光化学·····	322
§ 10-3 光化学基本概念和定律·····	322
§ 10-4 光化反应·····	328
* § 10-5 激光化学·····	334
(三) 催化作用·····	336
§ 10-6 催化作用的通性·····	336
§ 10-7 单相催化反应·····	341
§ 10-8 多相催化反应·····	348
习 题·····	359
第十一章 胶体化学 ·····	363
(一) 胶体分散物系及其基本性质·····	363
§ 11-1 绪言·····	363
* § 11-2 胶体物系的制备·····	367
§ 11-3 胶体物系的光学性质·····	373

§ 11-4 胶体物系的动力性质·····	378
§ 11-5 溶胶的电学性质·····	383
§ 11-6 憎液溶胶的胶团结构·····	390
(二) 憎液溶胶的稳定和聚沉·····	392
§ 11-7 憎液溶胶的稳定·····	393
§ 11-8 憎液溶胶的聚沉·····	396
(三) 乳状液、泡沫、悬浮液和气溶胶·····	399
§ 11-9 乳状液·····	400
* § 11-10 泡沫·····	405
* § 11-11 悬浮液·····	407
* § 11-12 气溶胶·····	410
(四) 高分子化合物溶液·····	417
* § 11-13 高分子溶液的渗透压和唐南平衡·····	418
* § 11-14 高分子溶液的粘度·····	422
* § 11-15 盐折、胶凝作用与凝胶的溶胀·····	425
习 题·····	429
附录九 等面积图解微分法·····	431
附录十 求曲线斜率的镜面法·····	435

第六章 电化学

电化学是研究化学能与电能之间相互转化的科学。本章主要讨论电解质溶液、原电池以及电解和极化。

(一) 电解质溶液

为了实现化学能与电能的相互转化，就需要讨论电解质溶液的有关性质，如导电及导电机理，离子运动的规律，电解质平均活度和平均活度系数等。

§6-1 导体及电解质溶液的导电

1. 导体的分类

能导电的物质称为导电体或导体，导体可分为两类。第一类导体是电子导体，例如金属、石墨和某些金属的化合物等等。电子导体是依靠自由电子的运动而导电。当电流通过时，导体本身不发生化学变化。温度升高，金属的导电能力降低。第二类导体是离子导体，例如电解质溶液和熔融电解质等。电解质水溶液是应用最广泛的第二类导体。离子导体依靠离子定向运动而导电。为了使电流通过电解质溶液，须将两个第一类导体作为电极^①浸入

^① 这里所说的电极是指与电解质溶液相接触的第一类导体。但电化学中的电极总是与电解质溶液联系在一起，因此，电极有时也指第一类导体与电解质溶液所构成的整体。

溶液。从而形成电极与溶液之间的直接接触。当电流通过溶液时，在电极与溶液的界面上发生化学变化，同时在溶液中正、负离子分别向两极移动。与金属相反，温度升高，电解质溶液的导电能力增大。

2. 电解质溶液的导电机理

用图 6-1 来说明。当直流电源与两极连接时，电子从电源的负极通过外线路流向阴极。在阴极和溶液的界面上发生某种粒子与电子结合的还原反应。同时，在阳极和溶液的界面上发生某种粒子失去电子的氧化反应。氧化反应中放出的电子通过外线

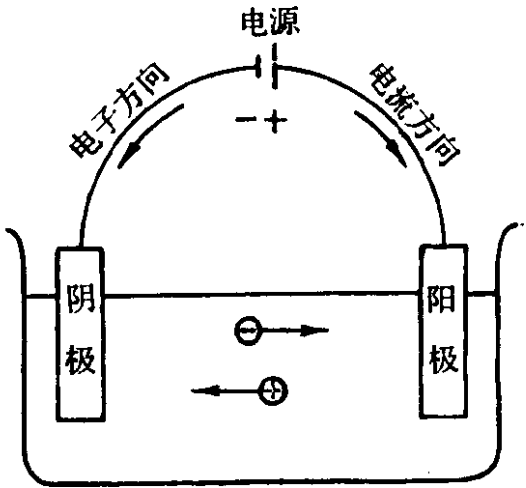


图 6-1 电解质溶液导电机理示意图

路流向电源的正极。在电极上进行的这种有电子得失的化学反应称为**电极反应**。两个电极反应的总结果表示成**电池反应**。与此同时，在外电场作用下，溶液中的正离子向阴极迁移，负离子向阳极迁移。正、负离子迁移的方向虽然相反，但它们导电的方向却是一致的。这就是电解质溶液的导电机理。由此可知，电解质溶液的导电过程，包括电极反应及电解质溶液中离子的定向迁移。

图 6-1 的装置叫做**电解池**。电解池是利用电能以发生化学反应的装置。在电解池中电能转变为化学能。与此相反，**原电池或自发电池**是利用两极的电极反应以产生电流的装置。在原电池中化学能转变为电能。电化学中规定，发生氧化反应的电极为**阳极**；发生还原反应的电极为**阴极**。有时又依电位的高低，将电极分为**正极**（电位较高）和**负极**（电位较低）。在原电池中电流自阴极经外电路流向阳极，故阴极电位较高，为正极；阳极电位较低，为负极。电解池中的正、负极分别与外电源的正、负极相连接，这样，阴极即

为负极,而阳极即为正极。在原电池转变为电解池(例如蓄电池放电后再充电)时,电池正、负极的符号不变,但原来的阴极变为阳极,而原来的阳极则变为阴极。这是因为阴极、阳极是与电极反应相对应的,无论是原电池,还是电解池,凡进行还原反应的电极称为阴极,而进行氧化反应的电极则称为阳极。

§6-2 法拉第定律

法拉第(M. Faraday)在研究电解作用时,根据实验结果,于1833年归纳出**法拉第定律**。

法拉第定律的内容是:

(1) 电流通过电解质溶液时,在电极上发生化学变化的物质的量正比于通过的电量;(2) 在各种不同的电解质溶液中,通过相同的电量时,各电极上发生化学变化的物质具有相同的当量数。例如,当1 mol 电子从电源经外电路流向电解池的阴极时,若电解池中为 AgNO_3 溶液,则在阴极上使1 mol 银离子 Ag^+ 还原为金属银,即有107.868 g 银沉积在阴极上;若电解池中为 CuSO_4 溶液,则在阴极上只能使 $1/2$ mol 2价铜离子 Cu^{2+} 还原成为金属铜,即有 $63.546/2$ g 铜沉积在阴极上。我们知道,107.868 g 银为1克当量银, $63.546/2$ g 铜为1克当量铜。同时,阳极上也进行了1克当量物质的变化。

根据阿伏加德罗常数 $L(L=6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$ 和电子电荷 $e(e=1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}, \text{C为库仑})$ 可以计算1 mol 电子所具有的电量,以符号 F 表示,称为法拉第常数,

$$\begin{aligned} F &= Le = 6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C} \\ &= 9.64846 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此可知,欲使电极上发生1克当量任何物质的变化,所需通过的电量皆为 $9.64846 \times 10^4 \text{ C}$ 。为了方便,在电化学中通常将9.64846

$\times 10^4$ C 近似写作 96500 C, 并将这个电量叫做 1 F (法拉第)。

法拉第定律对电化学的发展起了很大的作用。法拉第定律是自然科学中最准确的定律之一。它不受温度、压力、电解质浓度、电极材料和溶剂性质等因素的影响。

虽然法拉第定律是法拉第在研究电解作用时, 从实验结果归纳得出的, 但是实际上, 法拉第定律无论是对电解池中的过程, 还是对原电池中的过程, 都是适用的。

根据电解过程中电极上析出物质的量, 可以计量电路中所通过的电量, 所用的装置称为电量计或库仑计。常用的有铜电量计、银电量计和气体电量计等。

§6-3 离子的迁移数

1. 离子的电迁移现象

在电化学中, 常将离子在电场作用下而引起的运动称为电迁移。如前所述, 当电流通过电解质溶液时, 在两极发生电极反应的同时, 在溶液中相应地发生离子的电迁移现象, 即在外电场的作用下, 正离子向阴极迁移, 负离子向阳极迁移, 由正、负离子共同完成导电的任务。下面讨论离子的电迁移现象。

设想在两个惰性电极 (在通电过程中电极材料本身不发生化学变化的电极) 之间有两个假想的平面, 将所讨论的电解质溶液划分为阴极区、中间区和阳极区三个部分, 每个部分含有 6 克当量电解质, 如图 6-2(a) 所示。图中每个 + 或 - 的符号分别表示 1 克当量正离子或 1 克当量负离子。

当直流电源与这两个惰性电极相连接并通入 4 F 电量时, 由法拉第定律可知, 应当有 4 克当量正离子在阴极取得电子, 生成的产物在阴极上析出; 4 克当量负离子在阳极放出电子, 生成的产物在阳极上析出。同时, 溶液内部发生离子的定向迁移。负离子向

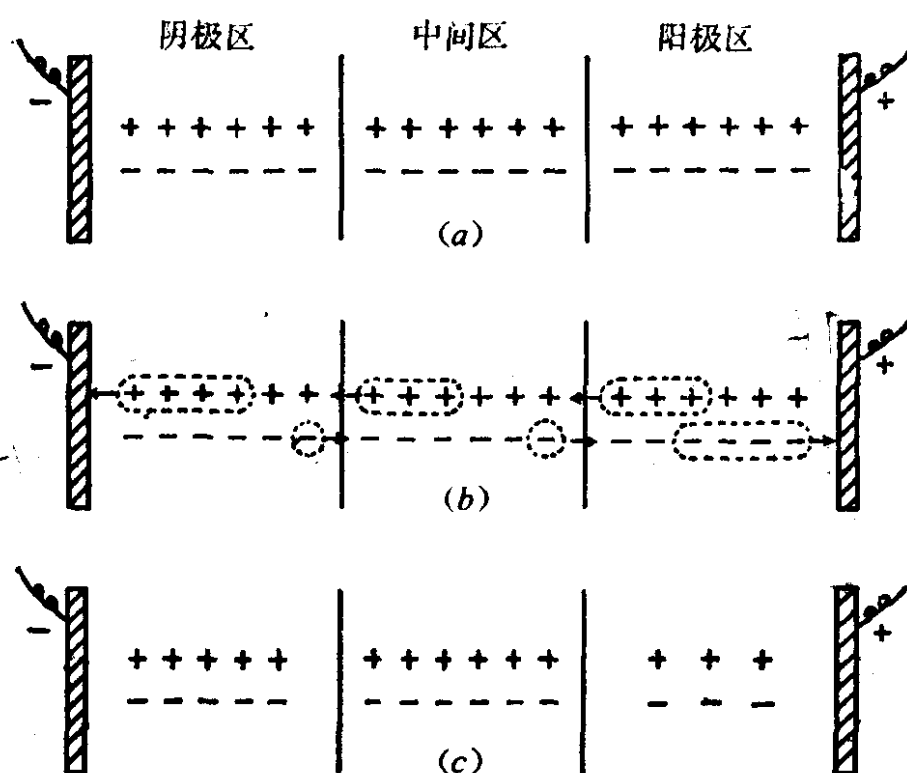


图 6-2 离子的电迁移现象

阳极迁移与正离子向阴极迁移的效果相当，都表示将正电荷在溶液内部由阳极输送到阴极。在溶液的任一截面上通过的电量都是 4 法拉第。设正离子速度 v_+ 等于负离子速度 v_- 的三倍，即 $v_+ = 3v_-$ 。通电时，当 1 克当量负离子（载 1 法拉第电量）由左向右移向阳极的同时，就有 3 克当量正离子（载 3 法拉第电量）由右向左移向阴极。如图 6-2(b) 所示。显然，通过溶液的总电量为正、负离子迁移电量之和。通过溶液总电量的法拉第数等于溶液中分别向两极迁移的正、负离子的克当量数之总和。且

$$\begin{aligned}
 & \frac{\text{正离子迁移的电量 } Q_+}{\text{负离子迁移的电量 } Q_-} = \frac{\text{正离子速度 } v_+}{\text{负离子速度 } v_-} \\
 & = \frac{\text{正离子迁出阳极区的克当量数}}{\text{负离子迁出阴极区的克当量数}}
 \end{aligned} \tag{6-1}$$

这样，总的结果是阴极区内正、负离子各减少 1 克当量。这是因为从数量上来说，迁入阴极区的 3 克当量正离子，可以全部在电

极上放电,故正离子的迁入并不影响阴极区内电解质的浓度。而在正离子迁入阴极区的同时,有1克当量负离子迁出阴极区。由于这1克当量负离子的迁出,在阴极区净余出来1克当量正离子,它们也全在阴极上放电,溶液保持电中性。因此,阴极区中电解质减少1克当量。即阴极区内电解质减少的克当量数,等于负离子迁出阴极区的克当量数。同理可知,阳极区内电解质减少的克当量数,等于正离子迁出阳极区的克当量数。阳极区内正、负离子各减少3克当量。中间区内正(或负)离子迁出迁入数量相同,故电解质的数量不变。如图6-2(c)所示。

2. 离子的迁移数

当电流在电解质溶液中通过时,每一种离子都担负着一定的导电任务。某种离子迁移的电量与通过溶液的总电量之比称为该离子的迁移数,以符号 t 表示。若溶液中只有一种正离子和一种负离子,则可将正离子迁移数 t_+ 和负离子迁移数 t_- 分别表示如下:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} \quad (6-2a)$$

显然,离子迁移数是一个分数,并且 $t_+ + t_- = 1$ 。结合式(6-1)可得

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}, \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} \quad (6-2b)$$

由式(6-2b)可见,离子迁移数与溶液中正、负离子的运动速度有关。因此,凡是影响离子运动速度的因素就有可能影响离子迁移数。例如,当电解质溶液的浓度或温度发生变化时,都会影响离子的迁移数。所以,在给出离子在某种溶液中的迁移数时,应注明溶液的浓度和温度。

3. 迁移数和离子淌度

离子在电场中的运动速度,除了与离子本性、溶剂性质、溶液

浓度及温度等因素有关以外,还与电位梯度 $d\phi/dl$ (ϕ 为电位、 l 表示电场中两极的距离) 有关。因此,为了便于比较起见,通常需规定电位梯度的大小。一定离子在指定溶剂中电位梯度为每米 1 伏特时的速度称为该离子的淌度,又称离子的绝对速度,用符号 U 来表示。由于电位梯度的单位是 $V \cdot m^{-1}$,而离子速度的单位是 $m \cdot s^{-1}$,所以离子淌度的单位应为 $m \cdot s^{-1} / V \cdot m^{-1} = m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ 。表6-1是 $25^\circ C$ 无限稀释溶液中几种离子的淌度。

表 6-1 $25^\circ C$ 在无限稀释水溶液中离子的淌度

正离子	$U_{0,+}(m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1})$	负离子	$U_{0,-}(m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1})$
H^+	36.30×10^{-8}	OH^-	20.52×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}	SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}	Cl^-	7.91×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}	NO_3^-	7.40×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}	HCO_3^-	4.61×10^{-8}

根据迁移数的定义,计算离子的迁移数时,可用 U_+ 和 U_- 代替 v_+ 和 v_- , 即

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{U_+}{U_+ + U_-} \\ t_- &= \frac{U_-}{U_+ + U_-} \end{aligned} \right\} \quad (6-2c)$$

应当指出,虽然电位梯度影响离子速度,但并不影响离子迁移数。这是由于当电位梯度改变时,正、负离子的速度都按相同比例改变。

4. 测定迁移数的方法

(1) 希托夫(Hittorf)法

由式(6-1)及式(6-2a)可得

$$\begin{aligned}
 t_+ &= \frac{\text{正离子迁出阳极区的克当量数}}{\text{通过电解池电量的法拉第数}} \\
 &= \frac{\text{正离子迁出阳极区的克当量数}}{\text{电极反应的克当量数}} \\
 t_- &= \frac{\text{负离子迁出阴极区的克当量数}}{\text{通过电解池电量的法拉第数}} \\
 &= \frac{\text{负离子迁出阴极区的克当量数}}{\text{电极反应的克当量数}}
 \end{aligned}
 \quad (6-2d)$$

由上式中分子和分母的测定
量计算迁移数的实验方法称为希托夫法。实验装置如图 6-3 所示。如前所述，当在两惰性电极间通以电流时，离子的迁移使两极区的浓度降低，中间区的浓度不变。但是，若阳极是可溶性的（即构成电极的金属在外电流作用下，可能被氧化而发生化学变化），例如以两银棒为电极，将其置于硝酸银溶液中，然后进行电解，我们就会发现，阴极区浓度降低，而阳极区浓度却增加。这是因为溶液

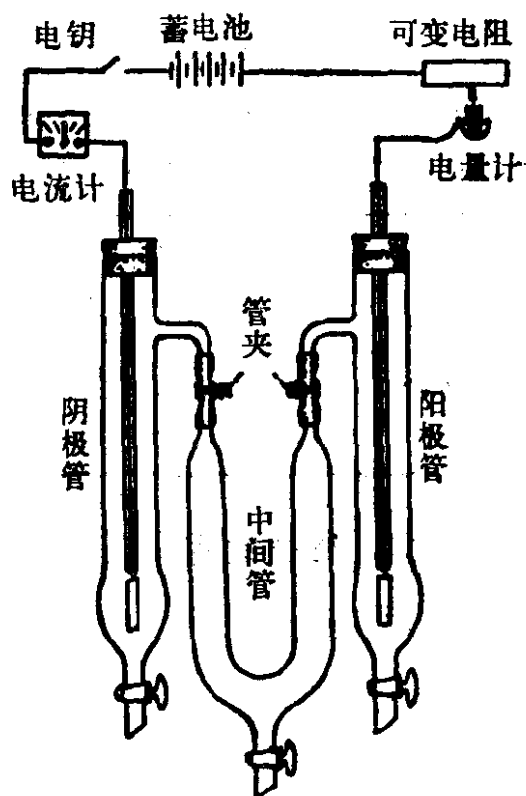


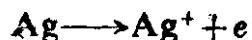
图 6-3 希托夫法测定离子迁移数的装置

中负离子 NO_3^- 从阴极区迁至阳极区，但 NO_3^- 并不放电，而是银从阳极溶下来，故阳极区 AgNO_3 浓度增加。

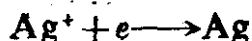
例 6-1 用两个银电极电解 AgNO_3 溶液。在电解前溶液的浓度为每 1000 g 水有 0.04350 克当量 AgNO_3 。实验后，银库仑计中有 0.000723 克当量的银沉积。由分析得知，电解后阳极区有 23.14 g 水和 0.001390 克当量 AgNO_3 。试计算 t_{Ag^+} 及 $t_{\text{NO}_3^-}$ 。

解：用银电极电解 AgNO_3 溶液时的电极反应为：

阳极



阴极



由题给数据知, 阳极区电解后有 23.14 g 水和 0.001390 克当量 AgNO_3 , 假定通电前后水的数量不变(即水分子不发生迁移), 则电解前这 23.14 g 水中原有 AgNO_3 的量是

$$\frac{0.04350}{1000} \times 23.14 = 0.001007 \text{ 克当量}$$

所以阳极区增加的 AgNO_3 是

$$0.001390 - 0.001007 = 0.000383 \text{ 克当量}$$

但是, 电解过程中从阳极溶解下来的银应为 0.000723 克当量, 故有 $0.000723 - 0.000383 = 0.000340$ 克当量的 Ag^+ 迁出了阳极区。显然, 迁入阳极区的 NO_3^- (即迁出阴极区的 NO_3^-) 为 0.000383 克当量。

因而,

$$t_{\text{Ag}^+} = \frac{0.000340}{0.000723} = 0.470$$

$$t_{\text{NO}_3^-} = \frac{0.000383}{0.000723} = 0.530$$

(2) 界面移动法

若欲测定 MA 溶液中 M^+ 离子的迁移数, 则可将此溶液置于一玻璃管中, 然后由上部小心地加入 $\text{M}'\text{A}$ 溶液做指示溶液。两种溶液的折射率不同, 因此在 aa 处(图 6-4)呈现出一个清晰的界面。通电一定时间后, aa 界面移至 $a'a'$ 。选择适宜的条件, 可以使 M'^+ 离子的移动速度略小于 M^+ 离子的

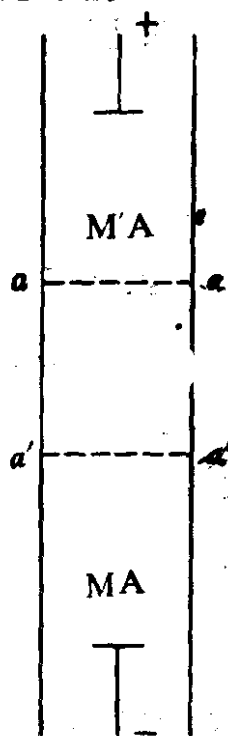


图 6-4 界面移动法原理图

移动速度。通电时, M^+ 与 M'^+ 两种离子顺序地向阴极移动, 可以观察到清晰界面的缓缓移动。若通过的电量为 Q 法拉第, 则有 t_+Q 克当量的 M^+ 离子通过界面 $a'a'$, 也就是说在界面 aa 与 $a'a'$ 间的液柱中全部 M^+ 离子通过了界面 $a'a'$ 。设此液柱的体积为 V 毫升, 溶液的浓度为 c 克当量·毫升⁻¹, 则

$$t_+Q = Vc$$

或

$$t_+ = \frac{Vc}{Q}$$

(6-3)

玻璃管的直径是已知的, 界面移动的距离 aa' 可由实验测出, 遂可计算 V 。 Q 可由电量计测出, 故可由式(6-3)计算 t_+ 。

§6-4 电导、比电导和摩尔电导

1. 定义

(1) 电导

导体的导电能力可以用电阻 R 的倒数 $1/R$ 来表示, $1/R$ 称为电导, 以 L 表示之, 它的单位是 Ω^{-1} 。在 SI 单位中电导的单位是 S, 名称为西门子, $S = A \cdot V^{-1}$ (A 为安培, V 为伏特)。

根据欧姆定律, 通过导体的电流 $I(A)$ 、导体两端的电位差 $\Delta\phi(V)$ 与导体的电阻 $R(\Omega)$ 三者之间的关系为

$$\Delta\phi = IR$$

因此
$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{\Delta\phi} \quad (6-4)$$

若令 $\Delta\phi = 1 V$, 则 $L = I$, 即当导体两端之电位差为 $1 V$ 时, 每秒通过的电量 (C) 在数值上等于它的电导 (S)。

(2) 比电导

若导体具有均匀截面, 则其电导与截面积 A 成正比, 与长度 l 成反比, 即

$$L = \kappa \frac{A}{l} \quad (6-5)$$

式中 κ (Kappa) 是比例常数, 称为比电导, 亦称电导率。当 $A = 1 m^2$, $l = 1 m$ 时 $\kappa = L$ 。即当导体的截面积是 $1 m^2$, 长度是 $1 m$ 时, 它的电导就是比电导。比电导的 SI 单位为 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 。比电导的倒数就是比电阻。

对电解质溶液而言, 置面积为 $1 m^2$ 的两个平行电极于电解质溶液中, 两电极间距离为 $1 m$ 时的电导称为该溶液的比电导。

(3) 摩尔电导