

物理化學

下冊

蘇聯 依·弗·費杜洛夫 合著
伏·阿·吉列也夫

撫順石油學校教師 合譯
天津石油學校教師

燃料工業出版社

物 理 化 學

下 冊

蘇聯 依·弗·費杜洛夫 合著
伏·阿·吉列也夫

撫順石油學校教師 合譯
天津石油學校教師

蘇聯化學工業部審定作為中等專業學校教材

燃 料 工 業 出 版 社

本書下冊共六章，分述溶液的性質，電導與電離，電動勢，化學動力學，催化作用，膠體化學以及原子核與核的蛻變等問題。

本書可作化工中等專業學校的教科書，也可作為非化學專業高等工業學校的參考書。

本書由原天津石油學校陸浩同志翻譯，由撫順石油學校吳柏松同志校訂。

物 理 化 學

УЧЕБНИК ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

下 冊

根據蘇聯國立化學科技書籍出版社(ГОСХИМИЗДАТ)
1952年列寧格勒俄文增訂第三版翻譯

蘇聯 И. Ф. ФЕДУЛОВ
В. А. КИРЕЕВ 合著

撫順石油學校教師 合譯
天津石油學校教師

燃料工業出版社出版

地址：北京東長安街塑料工業部

北京市書刊出版營業許可證出字第012號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

編輯：楊憶美 校對：王壽容 虞維新

書號388 * 油63 * 850 × 1092 1/16開本 * 6 1/4印張 * 173千字 * 定價12,400元

一九五五年二月北京第一版第一次印刷(1—10,000冊)

目 錄

第六章 溶液	173
A. 溶液的共同性質	173
1. 序言	173
2. 液體溶液	173
3. 溶液成分的表達方法	174
4. 氣體溶於液體中的溶液	175
5. 固體物質的溶解過程	178
6. 溫度對固體物質溶解度的影響	180
7. 溶劑合物的理論	181
B. 稀溶液	182
8. 滲透壓力	182
9. 稀溶液的蒸汽壓	185
10. 稀溶液的凝固點與沸點	188
B. 蒸汽壓與液體混合物的蒸餾	192
11. 兩液體混合物的蒸汽壓	192
12. 液體混合物的蒸餾	195
13. 有最大與最小蒸汽壓的混合物。恆沸混合物	198
Γ. 相互溶解度有限的液體系統	202
14. 部分混合的液體	202
15. 兩個互不混合液體系統的蒸汽壓	204
16. 分配定律及自溶液中的提取	207
習題	210
第七章 電導與電離	211
A. 電解	211
1. 二種導電體	211
2. 氣體的電導率	212
3. 電解的定量定律	213
4. 電解的應用	216
B. 電解質溶液的電導率	217
5. 電導率	217

6. 電導率的量度	218
7. 電導率	219
8. 當量電導	220
9. 離子運動速度	222
10. 在無限稀釋時的當量電導	224
11. 測量溶液電導的實際應用	227
B. 電離	229
12. 電離的意義	229
13. 電離及滲透壓	230
14. 稀釋定律	232
15. 強電解質學說的概念	234
16. 溶劑對電離的影響	235
習題	236
第八章 電動勢	233
A. 電極電位	233
1. 原電池的滲透理論	233
2. 可逆電池的電動勢	238
3. 原電池的熱力學	241
4. 原電池電動勢的測量	244
5. 標準電位	247
6. 電位次序表	249
B. 濃差電池。氧化還原電路	250
7. 濃差電池	250
8. 氫離子濃度的測定	251
9. 擴散電位	253
10. 氧化還原電路	254
11. 醌合二酚電極	254
B. 極化作用。蓄電池	255
12. 極化作用與分解電壓	255
13. 蓄電池	258
Γ. 金屬的腐蝕	260
14. 金屬的電化學腐蝕	260
15. 金屬的防腐法	262
習題	264
第九章 化學動力學，催化作用	265
A. 單相反應(均勻反應)	265

1. 序言	265
2. 化學反應速度與反應物濃度的關係, 質量作用定律	267
3. 化學反應在動力學上的分類	268
4. 一級反應	270
5. 二級反應	272
6. 可逆反應	273
7. 化學反應速度與溫度的關係	274
8. 化學反應的活化能	276
B. 多相反應	278
9. 多相反應的動力學。單組分系統	278
10. 雙組分與多組分系統	279
11. 新相的發生	282
B. 催化作用	285
12. 單相催化作用	285
13. 鏈鎖反應	286
14. 異相催化作用	288
15. 異相催化作用的理論	290
16. 工業中的催化作用	292
習題	293
第十章 膠體化學	294
A. 膠體的基本知識	294
1. 序言	294
2. 天然膠體與工業上的膠體	296
3. 膠體系統的分種類型	296
4. 膠體系統的穩定度	297
B. 膠體系統製備的方法	299
5. 分散法	299
6. 凝聚法	301
7. 物理凝聚法	301
8. 化學凝聚法	302
9. 親液膠體的製備	303
10. 滲析	304
B. 膠體的運動性質	305
11. 布朗運動	305
12. 滲透壓	306
13. 膠體的擴散	307

14. 沉積平衡	308
Г. 吸附	312
15. 表面層的一般性質	312
16. 液體表面的吸附	313
17. 兩個液體間的界面上的吸附作用	315
18. 固體表面上的吸附	316
19. 吸附等溫線	317
20. 從溶液中吸附	318
21. 其它因素與吸附的關係	319
22. 吸附現象的本性	320
23. 吸附過程的實際應用	322
Д. 膠體的結構與凝聚過程	323
24. 憎液溶膠的結構	323
25. 膠體質點上電荷生成的原因	326
26. 憎液溶膠的凝結	327
27. 親液溶膠與它的凝結	330
28. 膠溶作用	331
29. 凍膠	332
30. 可逆膠體	333
31. 膠體的粘度	334
Е. 膠體系統的電學與光學性質。分散分析法	334
32. 電泳現象	335
33. 膠體系統的光學性質	337
34. 分散分析法	338
Ж. 乳化	339
35. 乳化的普通性質	341
36. 乳化的實際用途	342
37. 乳狀液的製備與轉化	343
38. 乳狀液的破壞	344
習題	344
第十一章 原子核與核的蛻變	344
А. 放射性	344
1. 序言	345
2. 放射現象	347
В. 同位素	347
3. 同位素的現象	347

4. 非放射元素的同位素	348
5. 重氫(氚)	350
B. 原子核反應	350
6. 原子核的人工分裂	351
7. 人工放射性	355
8. 原子核的組成與它的生成能	356
9. 原子核的分裂	359
10. 新的超鈾元素	363
11. 結論	363

86.7 克，而其餘的 13.3 克爲水。按液體在液體中的關係，是難以區別「溶劑」和「溶質」的。例如，可以把酒精和水以任何比例彼此相混，僅在這種情況下，應用於稀溶液我們才可能區分「溶劑」和「溶質」，我們把含量特別多的一種成分稱爲溶劑，而另一個則可稱爲溶質。

3. 溶液成分的表達方法

人們常用重量百分比來表示溶液的成分，亦即以克表示在 100 克溶液內的溶質重量。然而溶液的許多性質與組分的分子數的關係比與成分重量的關係更爲簡單。因此，在物理化學學中很少使用重量百分比的方法來表示溶液的成分，而常用相對克分子數表示溶液的成分，特別是常用克分子百分比來表示。克分子百分比說明每 100 克分子的某溶液中各個組分有多少個克分子。常用縮小到百分之一的克分子分數，來代替克分子百分比，即某組分在溶液中的克分子分數等於該組分的分子數除以溶液中所有組分分子數之總和。

計算時常用所謂溶液(或混合物)的平均克分子量。對於由 A, B, C 物質所組成溶液來說，平均克分子量如下式：

$$M_{\text{平均}} = N_A M_A + N_B M_B + N_C M_C + \dots$$

式中 $M_A, M_B, M_C \dots$ 是這些物質的分子重量； N_A, N_B, N_C 是這些物質在溶液中(或混合物中)的克分子數。

一定量的溶液(或混合物)，它的質量等於該溶液的平均克分子量時，則此一定量的溶液稱爲一克分子的溶液(或混合物)。

以 1000 克的溶劑中溶質的克分子數來表示溶液濃度時，則稱爲重量克分子濃度。有時亦以一公升溶液內的溶質分子數濃度來表示。

飽和溶液的濃度稱爲該物質的溶解度。在一定的溫度下，飽和溶液中便不可能繼續溶解更多的溶質，此時固體溶質與溶液成平衡狀態。當溶液的濃度小於該溫度下的飽和溶液濃度時，這種溶液就稱爲不飽和溶液。

4. 氣體溶於液體中的溶液

氣體與液體接觸時，就溶解在液體中。

溶解速度和接觸面有關，接觸面愈大溶解的速度就愈快。假如在密閉的容器中，氣體與液體並存，則經過一些時間後，在溶液內部及溶液上面空間氣體與溶液之間都到達一定的平衡，在這種平衡狀態下，單位時間內有多少氣體溶入溶液，就有多少氣體從溶液中逸出。

氣體的溶解度與氣體的性質，溶劑的性質，壓力以及溫度都有關係的。下列定律就表示了壓力和溶解度的關係：

在固定的溫度下，氣體在氣相中的濃度(c_r)與其在液相中的濃度($c_{\text{液}}$)的比值是個常數

$$\frac{c_{\text{氣}}}{c_{\text{液}}} = \text{常數}$$

但氣相中氣體的濃度與壓力成正比，亦即 $c_{\text{氣}} = K'p$ 。因而

$$\frac{K'p}{c_{\text{液}}} = \text{常數} \quad \text{或} \quad \frac{K'}{\text{常數}} p = c_{\text{液}}$$

令 $\frac{K'}{\text{常數}} = K''$ 則可寫成 $c_{\text{液}} = K''p$ 。這樣，溶解在液體內的氣體濃度與氣體在溶液上面空間的壓力成正比。用字母 g 表示氣體溶入溶液的重量，得到 $g = Kp$ ，換言之，一定氣體在液體內的溶解度在一定溫度下與其在氣相內的壓力成正比。這個定律稱為亨利定理(1803年)。係數 K'' 的數值決定於氣體壓力 p 及溶解度 $c_{\text{液}}$ 的單位。在表 25 中列出了溫度 25°C 時氧氣在水中的溶解度。

在 25°C 下氧氣在水中的溶解度

表 25

壓力 p 公厘水銀柱	溶解度 g 毫克/公升	$\frac{g}{p} = K$	壓力 p 公厘水銀柱	溶解度 g 毫克/公升	$\frac{g}{p} = K$
175	9.5	0.0543	414	22.0	0.0531
202	10.7	0.0530	610	32.5	0.0533
300	16.0	0.0533	760	40.8	0.0537

係數 K 的數值由氣體和溶劑的性質決定，因而氧氣溶於別的溶劑中，或者別的氣體溶於水中它們的 K 值便不會相同。

固定溫度下，一定量氣體的體積和其壓力成反比。因而，不同壓力下溶於單位體積溶劑內的氣體，體積相同。故根據理想氣體狀態的方程式：

$$pv = nRT', \text{ 或 } pv = \frac{g}{M} RT' \text{ 或 } v = \frac{gRT'}{pM} = K \frac{RT'}{M}$$

從表中可以看出， K 是個常數， R 和 T' 也是常數，對於一定的氣體來說分子量 M 也是個常數。因而體積 v 在任何壓力下是個常數（只要溫度相等），因此，

在一定的溫度下，溶入單位體積溶劑中的某氣體的體積是個常數，而與壓力無關。

當氣體混合物溶解時，各氣體的溶解與別種氣體無關，只與自己的分壓力成正比。

氣體的溶解度常用溶解度係數或吸收係數^①來表示。

當溫度為 t° ，氣體在液體上面空間的分壓力等於 p 大氣壓時，溶於單位體積液體內氣體的體積，就叫做氣體在液體內的溶解度係數 S 。這個氣體的體積是在溫度 t° 及壓力 p 大氣壓下測量的，並不需要換算到標準狀態。

當溫度為 t° 時，氣體在液體內的吸收係數，等於在 0°C 及一個大氣壓下單位體積的液體在 1 大氣壓下所吸收氣體的體積。

例1. 當溫度為 0°C 時， CO_2 在水中的溶解度係數等於 1.8，溫度為 0°C 和 4 個大氣壓時，在一公升水內溶解的 CO_2 有多少重？

解：當溫度 0°C 和一個大氣壓時，在一公升內溶解 1.8 公升 CO_2 ；當 4 個大氣壓也溶解 1.8 公升 CO_2 ，這個 1.8 公升的 CO_2 在 1 大氣壓時佔有 $1.8 \times 4 = 7.2$ 公升。

每克分子 CO_2 在標準條件下佔有 22.4 公升體積，重為 44 克。

CO_2 的體積等於 7.2 公升，其重是

$$x = \frac{7.2 \times 44}{22.4} = 14.2 \text{ 克}$$

① 人們有時將氣體在液體內的溶解稱之為吸收氣體的液體。

例2. 當溫度 0°C 時, 氧氣在水中的溶解度係數等於 0.04。在 1 個大氣壓及溫度 0°C 下把 1 公升氧氣在有着 10 公升水的密閉容器中搖動, 當溫度 0°C 和 760 公厘水銀柱時, 該氧氣在溶液中的體積量得多少? 殘餘未溶解氧氣最後的壓力是多少?

解: 一公升水在一個大氣壓下溶解 0.04 公升氧氣, 用符號 p 來表示最後的壓力。在這樣的壓力下一公升水同樣溶解 0.04 公升氧氣, 在一個大氣壓時佔有相等於 $0.04p$ 公升氧氣的體積的 10 公升水溶解 $0.04p \times 10 = 0.4p$ 公升的氧氣。

剩餘氧氣的體積等於

$$1 - 0.4 \times (1 - p) = 0.6 + 0.4p$$

按理想氣體定理體積與壓力成反比例, 因此

$$\frac{1}{1 - 0.4p} = \frac{1}{p}$$

由此

$$p = 0.714 \text{ 大氣壓}$$

溶解氧氣的體積: $0.4 \times 0.714 = 0.286$ 公升。

例3. 在貯氣罐內的水的上空有氧與二氧化碳氣體混合, 氣體含氧 75% (體積百分數)。當溫度 0°C 時溶解於水中的混合氣體的成分 是怎樣的 (溶解度係數: O_2 為 0.04, CO_2 為 1.8)?

解: 氧氣的分壓力是 0.75; 二氧化碳的分壓力是 0.25。一公升水中含有

$$\text{氧氣} \cdots \cdots 0.04 \times 0.75 = 0.03$$

$$\text{二氧化碳} \cdots \cdots 1.8 \times 0.25 = 0.45$$

$$\text{總共} \qquad \qquad \qquad 0.48$$

我們可以求得在溶液中氣體混合物的百分組成:

$$\text{氧氣} \cdots \cdots \frac{0.03 \times 100}{0.48} = 6.25\%$$

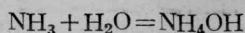
$$\text{二氧化碳} \cdots \cdots \frac{0.45 \times 100}{0.48} = 93.75\%$$

這個定律祇適用於稀溶液或低壓氣體, 亦即在符合於理想氣體定理的條件下才能充分的、準確的應用這個定律。其他的條件下則會發生顯著的偏差。

與液體發生化學作用的氣體溶解度與氣體壓力的關係就比較複雜。低壓下溶解度要比按照此定律計算所得的溶解度為大, 而在高壓下溶解度反而較小。

可用氨溶解度的例子來研究這些偏差。氨溶於水時則按照下列方

程式和水反應



因此，在低壓下氨在水中的溶解度非常大，而壓力升高時溶解度增加得不多。從表 26 可見，壓力增加十倍，溶解度祇增加四倍。

在氣體溶解而分解成離子的情況下，例如氯化氫溶於水中形成二種帶有不同電荷的離子，於是同樣可以發現與此定理不相符合的偏差。

由於溫度增高，氣體溶解度便顯著下降。這個現象可用氧氣溶解度的例子說明(表 27)。

表 26

溫度 0°C 時氨在水中的溶解度

壓力 公厘，水銀柱	溶解度 (在 100 克水中的克數)
100	28.0
500	69.2
1000	112.6
1500	165.6

表 27

不同溫度下氧氣在水中的溶解度

溫度 0°C	溶解度 (在 100 克水中的克數)
0	0.00694
20	0.00443
40	0.00311
60	0.00221
80	0.00135

在相同的條件下，依各種氣體的溶解度之大小有顯著的區別。例如，在 100 克水內當溫度 18°C 及 1 大氣壓時可溶解 55.7 克的氨，但僅能溶解 0.002083 克的氮。

5. 固體物質的溶解過程

固體物質的溶解進行得非常緩慢。如果對溶劑加熱或加以攪拌，則溶解的速度可能增大。假如溶質是粉碎的，則溶解的速度同樣亦可增大；若是溶劑與溶質有較大接觸面，溶解也就較快。在溶解過程中溶解速度是經常在變化的。由於溶液漸趨飽和，溶解的速度就逐漸縮小。

如果將溶劑與大量的溶質相接觸，則經過一些時間後溶液就變為

飽和。溶液與過剩的溶質處於平衡狀態，這種溶液稱為飽和溶液。因為，在飽和溶液中不能再溶解任何物質，亦不繼續發生沉澱。更準確地說，向飽和溶液中再溶解多少物質，同時就析出多少物質（亦即結晶了多少物質）。所以在一定的條件下（溫度，溶劑），某物質的飽和濃度是不變的。

必須將飽和溶液的概念與濃溶液的概念區別開。溶質濃度很高的溶液謂之濃溶液。易溶物質的飽和溶液具有高濃度，亦即是濃溶液。但是難溶物質的飽和溶液的濃度却很小。

如果在一定條件下，溶液濃度未達到飽和濃度，這個溶液就稱為不飽和溶液。在這種的溶液中物質可能繼續溶解。

當飽和溶液慢慢冷卻時，可以獲得所謂過飽和溶液。在過飽和溶液中的物質濃度大於在該條件下的飽和濃度。過飽和溶液是不穩定的；如與溶質的結晶粒相接觸，或者振動一下就能立刻引起結晶。此時過飽和溶液就變為飽和溶液，後者之濃度與在該條件下的溶解度相等。所有過剩的溶質都以晶體析出。

不同物質的溶解度在一定的溫度下是很不相同的。溶劑的本質對於溶解度發生顯著的影響。在表 28 內引證了一些物質在不同溶劑中的溶解度。

在 25°C 溫度下一些物質在不同溶劑中的溶解度
(在 1000 克溶劑中溶質的克數)

表 28

溶 劑	溶 質		
	碘 化 鉀	尿 素	石 腦 油 精
水	8.91	14.3	0.00024
甲 醇	1.09	3.0	0.75
乙 醇	0.13	0.96	0.88
丙 醇	0.026	—	0.75

6. 溫度對固體物質溶解度的影響

在大部分情況下，固體物質的溶解度隨溫度升高而增加。溫度升高引起溶解度下降的情形是比較少的。在表 29 中引證了三種鹽在各種溫度下在水中的溶解度。

溫度對鹽在水中溶解度的影響
(以 1000 克水中的克數來表示溶解度)

表 29

溫度, 0°C	硝酸鉍	氯化鈉	碳酸鋰	溫度, 0°C	硝酸鉍	氯化鈉	碳酸鋰
0	50	356	15.4	60	203	371	10.1
20	92	358	13.3	80	270	380	8.5
40	142	363	11.7	100	342	391	7.2

在溫度由 0°C 到 100°C 的範圍內硝酸鉍的溶解度幾乎增加了七倍，氯化鈉的溶解度僅增加 10%，而碳酸鋰的溶解度大約減少二分之一。

我們用圖示法來表明溶解度與溫度的關係，以縱座標軸為溫度，橫座標軸為溶液的成分。由這些點聯成的曲線叫做溶解度曲線。通常，任何物質的溶解度(如其成分不隨溫度之改變而改變)都能用沒有折斷

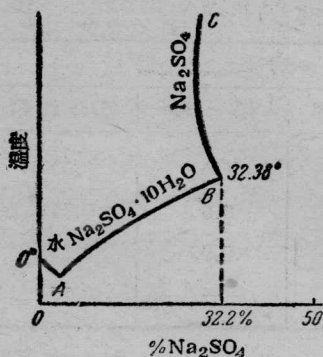
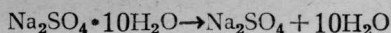


圖 43 硫酸鈉在水中的溶解度

或斷開的平滑曲線表示之。對於有些物質來說，直到熔點為止溶解度可以用平滑的曲線表示。假如溶解度的曲線是平滑沒有彎曲或斷開的，就意味着，在任意的溫度下它都結晶析出同樣的物質。如溶解度曲線上有曲折處，則就在這個曲折點的溫度下發生了由某一種物質變為另一種物質的轉變。最常見的是：由無水的鹽轉變為任何一種結晶，或者轉變為多晶的變形。

我們研究一下無水硫酸鈉及其含水結晶的溶解度曲線(圖43)。溶解度曲線在含量為 32.2% 及 32.38 °C 溫度相交處發生轉變。沿着曲線從 A 到 B, 溶解度隨着溫度之增加而均勻地增大。這個曲線就是含有十個水的晶體($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)的溶解度曲線。當溫度到達 32.38 °C 時, 這個含水的結晶失水而變為無水的鹽:



當溫度低於 32.38 °C 時, 飽和溶液和十個水的含水的結晶體平衡。當溶液蒸發時獲得 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 結晶體。

BC 曲線就是無水硫酸鈉的溶解度曲線。當溶液蒸發只要溫度高於 32.38 °C 時, 析出了無水鹽的結晶。在圖上溫度為 32.38 °C 的那一點稱為轉折點。此時無水的鹽和十個水的含水結晶體能夠共存。在別的溫度時它們彼此不能平衡。

研究溶解度的曲線不僅能夠確定由溶質與水能組成多少化合物, 並且也有可能確定溶質發生的某些變化。

7. 溶劑化合物的理論

有些物質具有與水形成結晶的能力。這指在一定溶液中它們也應當與水化合, 也就是說, 溶解過程並不僅僅是溶質分子在溶劑中間的均勻分配的物理現象。

德·伊·門捷列夫在發展關於溶液的學說上起着卓越的作用。由於詳細的研究硫酸水溶液的性質, 乙醇水溶液的性質以及其他一系列水溶液的性質。門捷列夫確定: 在溶液組分的分子之間發生了化學作用, 這對溶液性質有着最重要的意義。這些發現奠定了溶液的化學理論基礎。溶質與溶劑相互作用的產物稱為溶劑化合物, 而當水是溶劑的情況下稱為水合物。因此, 人們也就把門捷列夫的溶液理論稱為溶劑化合物的理論或者水合物的理論。

現在我們知道, 溶質的離子或分子與溶劑分子的化合大部分藉助於形成的氫鍵或者由於分子的極性而產生。假如溶質游離成離子, 則極性的溶劑分子就包圍在離子周圍, 或者用具有相反電荷的一端靠近

離子，或者當離子是陰離子時就用氫鍵和它們相接連。在圖 44 上表示出水化陽離子的結構。

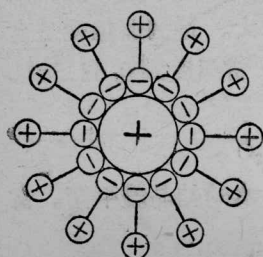


圖 44 水化離子

溶劑合物或水化物不是一定成分的化合物。溶劑合物的成分依溶液的濃度和溫度而改變。當溫度升高時與離子起水化作用的水的分子數減少了，水化離子也變得比較簡單。

我們知道極性物質較易溶於極性液體中，這種現象就是溶劑合物明證之一。溶劑與溶質的分子間的聯結力由分子的電極或者極性的大小來決定；而分子極性的大小決定於分子電荷

分佈得不對稱。極性越大聯結力也就越強，因此越易溶解。

按照溶劑合物的理論，溶解是溶劑分子在吸引晶體的分子或離子而發生的，溶劑化過程中取得了打開離子或分子的結晶格子所需要的能量。爲了使溶解易於發生，溶質與溶劑分子之間的聯結力應當比溶質分子間的引力大。在許多情況中氫鍵的形成起着很大的作用。

這樣應當把溶液看成不同成分的溶劑合物和溶劑的較複雜的混合物。

溶質的離子與溶劑分子間存在着化學作用是第一次由伊·亞·卡布魯柯夫發現的。

實驗證明，非極性物質也很容易溶解在非極性溶劑中。在這種情況下並沒有形成溶劑合物，因此這種溶液的結構就比較簡單。顯然，這種溶解是擴散的結果。

B. 稀 溶 液

8. 滲 透 壓 力

溶質力求從濃度較大的區域擴散到濃度較小的區域，直到各處都是同一濃度時爲止。

這種現象是由於溶質分子的熱運動而引起的，氣體在混合時也發生同樣現象，氣體分子均勻地擴散於整個體積內，直到整個體積內某