

物理化学及无机化学指南

[美国] R.W. 斯达德著

科技卫生出版社

物理化学及无机化学指南

〔美國〕R. W. 斯达德著

鮑銀堂譯

科技卫生出版社

內 容 提 要

本書以介紹電離學說開始，繼以蒸汽壓力及其有關現象、有關水的一些奇異現象、反應速度及化學平衡、元素分類及其典型化合物的性質，最後說明周期表的排列，並分族重點介紹各元素的性質。取材新穎，敘述扼要，對於無機化學的研究者，既可幫助記憶，又能以簡馭繁，使讀者能從複雜的事實紀述中，找出一個完整的系統來。本書可供大學化學物理系學生作補充讀物，亦可供一般化工技術人員參考。

物理化學及無機化學指南

A Companion to Physical and
Inorganic Chemistry

原 著 者 [美國] R. W. STOTT, M. A.

原出版者 Longmans, Green and Co. 1959 年版

譯 者 鮑 銀 堂

科技衛生出版社出版

(上海南京西路2004號)

上海市書刊出版業營業許可證出093號

中華書局上海印刷廠印刷 新華書店上海發行所總經售

開本 787×1092 1/32 印張 5 字數 104,000

(原科技版印 6,000 冊)

1959年2月新1版 1959年2月第1版第1次印刷

印數 1—3,000

統一書號：13119·129

定價：(十二) 0.60 元

譯 者 序

本書取材新穎，敘述扼要。內容共分兩部分，前一部分是有关物理化学的定性敘述，可作物理化学課程學習者的參考；后一部分系按周期表的排列將化学元素作了分族的介紹。虽然介紹的元素不多，但系重点敘述，簡明扼要，对無机化学元素紀实部分的学习，既可帮助記憶，也可依之从繁雜的紀述事实中找出系統；尤其学过無机化学的讀者，最易感到这一点。

本書以电离学說开始，它以丰富多样的內容敘述了此学說，不但系統完整邏輯性强，并且还能以实验驗證理論，实为一般物理化学教科書中所不易見到者。

第二章系以新穎的方法講述了液体的蒸發作用，液体的蒸氣压力，以及稀溶液的性質。讀起来，饶有趣味，大有不卒讀即不忍釋手之感。

水与人生关系至为密切，有关水的一些奇异現象，則于第三章中作了巧妙的介紹。

第四章中对于反应速度及化学平衡两个概念作了深度适当的介紹；同时利用溶度積的概念把定性分析中陽离子分組的原理作了系統而簡要的說明。此外，对呂·查德里原理則引用了有趣的例子作了較深刻的闡述。

本書在开始化学元素的講述以前，首先于第六章將元素作了簡要的分類，并介紹了一些典型化合物的性質，这些性質是規定一个元素为金屬，非金屬，或弱金屬的主要依据。第七章系以

原子的电子結構理論給周期表的縱橫关系及斜向关系作了扼要的說明。这两章的共同任务在于給化学元素性質間的关系描繪出一个簡明的輪廓(骨架)。这个輪廓对无机化学的学习是很必要的,本書后一部分关于元素性質的叙述即以这个輪廓为基础。元素的叙述系由碱金屬开始,紧接着是鹵素;这两族元素在金屬性与非金属性方面表現出了一个鮮明的对照;在这个对照下叙述其他各族元素,特別使讀者感到清楚与明白。这也是本書的一个特点。

本書在元素性質的叙述部分中,并非窮举每族每元素逐一申述,而是提出典型代表加以重点介紹。按作者原意,这一部分是无机化学的复習与巩固材料;采用这种叙述方式也正能达到作者的目的。

本書全部譯稿是在一个寒假中完成的,事后虽經校对与修正,但以教学工作忙迫,业务水平不高,錯誤之处仍所难免,希讀者提示意見,以便再次修改。

譯者于陝西师范学院化学系

1956年7月3日

目次

譯者序	i
第一章 電離學說	1
電解現象	1
法拉第定律(用現代語句敘述)	3
弱電解質	9
奧斯特華德沖稀定律	16
強電解質	17
第二章 蒸汽壓力及其有關現象	19
蒸發作用的機構	19
決定從每平方厘米液面上蒸發速度的因素	23
決定在每平方厘米液面上凝結速度的因素	23
溶質對於蒸汽壓力的影響	24
I. 非揮發性溶質	24
II. 揮發性溶質	31
滲透壓力	34
電解質的滲透壓	36
弱電解質的范特荷甫系數與其電離度的關係	37
第三章 水	39
水的物理性質	39
水的化學性質	42
水為一種溶劑	45
第四章 電極電位與平衡電位	47
從電極電位得到的推論	50
電極電位在電解上的應用	52

第五章 化学平衡	57
質量作用定律	57
溫度对于化学反应速度的影响	59
压力对于气体物質化学反应速度及平衡的影响	60
化学反应的种类	63
化学反应碰撞学說应用的範圍	66
溶度積	67
弱酸	69
鹽类的水解	70
質量作用定律与定性分析	71
質量作用定律在某些工業上的应用	78
戈賽祺法	78
从氯化鈉制取碳酸鈉的苏尔維法	79
第六章 元素按金屬与非金屬的分类	81
第七章 周期表	89
周期表中每族元素性質的变化	91
每一周期中元素性質的遞变	92
表中的斜向关系	98
过渡元素	93
第八章 碱金屬	95
第九章 鹵素	100
第十章 碱土金屬 鋅、鎳及汞	107
第十一章 鋁	115
第十二章 碳、矽、錫及鉛	122
第十三章 氮、磷、砷、銻及鉍	134
第十四章 过渡元素 鉻、錳及鉄	146

第一章

电 离 学 說

由于电离学說本身的重要性,并且由于用它还可以很好的从一些事实出發作出許多論証,因此值得花費一点時間討論一下关于此学說成立的事实根据。电学上的实验为此学說產生了根据,但另外还有許多其他方面的証明,都足以支持这个学說,这些証明將于第二章中論述。

电 解 現 象

物質可分为两类:电解質与非电解質,前者的特性是其在如水等的極性液体中所成的溶液能導电,而后者在这些液体中所成的溶液則不能導电。酸、鹼及鹽屬于电解質,所有其他物質則均屬于非电解質。顯然可見物質屬于电解質者要比較少一点,但因为化学上最早所接触者为电解質,因此我們就似乎覺得电解質要多一些,这种不正确的想法,以后才慢慢的被糾正了過來。

当电解質的水溶液被电解时,可以觀察到下列的現象發生:

陰極处放出
(- 極)
金屬,或氫。

陽極处放出
(+ 極)
若电解質中含有簡單鹵素根者,便放出鹵素;否則放出氧;或陽極金屬溶進溶液中。

上述電極處所發生的現象，初看似不易了解，並且需要作出更進一步的實驗才可予以解釋。實際上陰極處所發生的現象却是簡單易懂的，因為很容易想像到，溶液中的金屬只要在單體狀態下不與水起作用時，就可從溶液中放出，因此可知凡溶液內溶解的鹽類所含的金屬在單體狀態時能安定的與水共存者，電解時均可從陰極放出。既然是在陰極放出，那麼該金屬于未放出前在溶液中只能假設為帶正電的顆粒而存在，這樣才會被吸引到陰極去。

至于陽極處的变化顯然比較複雜，並非一言可以解釋者，用不同的金屬作陽極，在一些含有不同酸根的溶液中，經過一系列的實驗結果證明凡陽極金屬不溶進溶液者，則在陽極不放出酸根即放出氧，由此可以得出一個結論即惰性物質所作的電極，在電解時陽極處要放出酸根。例如碳棒作的陽極要放出鹵素。

當放出的是氧而非酸根時，則酸根經常存留在溶液中，此種情況說明水中的氧要比酸根中的氧容易放出些，至于氧究竟是如何放出的，金屬電極溶入溶液到底是如何的機構，現在暫不作探討，這兩個問題均將在以後解決，而現在最好先來研究一個簡單的電解情況，即陰極處放出的是金屬，陽極處放出的是酸根。用碳棒作陽極電解氯化銅溶液可作為此情況的合適例子。此時兩極處的变化均不複雜，陰極處放出者為銅，陽極處放出者為氯；這個情況很易解釋，因為銅所以在陰極放出，氯所以在陽極放出，乃因在氯化銅的溶液中，銅的顆粒帶正電荷而氯的顆粒帶負電荷所致，至少說在兩極處是如此。

以上討論的是最簡單的例子，選定此簡單例子的目的，是採取在兩極處避免發生複雜的現象，以便對事實作出合理的解釋，

但应该注意任何一个学說必須是能將所有的电解情况作触类旁通的解釋，而不只限于如上的簡單情况。

在繼續深入討論以前，必須先注意一下实验方面所得的定量事实。此实验首先为法拉第作出；今將其結果綜述如下：

法拉第定律(用現代語句敘述)

1. 任一物質当电解时在电极放出的量与通过的电量成正比。
2. 相同的电量通过各种不同电解質的溶液时，各物質所放出的量与其各自的化学当量成正比。

除上述两定律外，关于电解質溶液的导电方面还有一个重要的事实，即它們都服从欧姆定律。这个事实所以重要，是因为由它可以無疑义的証明电解質的分子分裂为帶电荷的顆粒并非因为电流通过的結果。这一点可用圖綫說明。

因为电解質溶液的导电服从欧姆定律，故通过的电流与两極的电位差具有下式所表示的关系：

$$V = kI$$

式中 V ——兩極間的电位差，

I ——电流，

k 为常数。

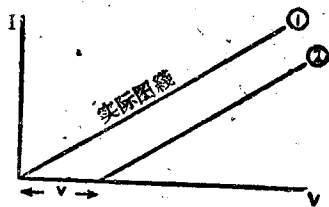


圖 1

此式的圖綫为一通过原点的直綫如圖 1 之 ① 所示。

今設电解質的分子分裂为帶电顆粒，系由于插入电极的电压(电场)所引起。因为分裂时須要做功，故在电极电位沒有达到某一最小数值以前，顯然不会有分裂現象發生，故也沒有电流。

通过。此时情况如图 1 之 ② 所示。 V 表示能使电解质分子分裂所需的最小电位差。

若电压计的两电极与插在溶液中的两电极都是同一金属作成，则实验所得的结果证明总是与图线 ① 符合，即证明 V 为零。因此可知带电颗粒并非因电解时才产生，而是原来就已存在的。关于这个结论的另外证明，将于第二章中述及。

由上述我们可以想像到氯化铜溶液中含有带正电的铜颗粒与带负电的氯颗粒；当于插入此溶液中的两电极上施以电位差时，这两种颗粒将向两个相反的方向移动，这样的移动带动了电荷通过溶液，并分别在两电极放电。现在所欲知者，就是颗粒所带电荷的大小与颗粒本身的性质。要进一步了解电离学说，须要解决这个问题。借法拉第定律即可做到这一点。

法拉第第一定律很易解释，由于要解释第一定律，我们必须作出一个结论，即同一种颗粒的质量与其所带的电荷均必相等。这个结论可由下列叙述证明：

设若带正电荷的颗粒为几种带有不同电荷的颗粒混合而成，且它们所带电荷之比为 1、2、3；则在电场下，它们所受的力将随电场强度，和它们所带的电荷均成比例。若电场强度固定，则它们所受的力将按其所带的电荷的不同成 1、2、3 的比例。此力将牵引颗粒穿过水，移向阴极，其移动的速度决定于其所受的牵引力，与移动时所受水在相反方向所施的阻力。设若颗粒的大小并不能恰恰使阻力与牵引力相当，则各种不同的颗粒，将以不同的速度移动。若果然如此，则移动较快的颗粒将尽先沉于阴极。因此在电解的第一阶段中沉出者，应该是移动较快的颗粒占多数；由于较快颗粒已沉出，第二阶段沉出者，应该是移

动較慢的顆粒占多数。这样一來，每一庫倫电量沉出金屬的量，將与時間的先后有关，但实验結果并非如此，而是不論時間的先后，只要是一庫倫的电，均沉出相同重量的金屬。这个事实無可置疑的說明一种电解質帶正电的顆粒不可能有两种。同理帶負电的顆粒也是如此。

法拉第第二定律証明顆粒所帶电荷与其价数成正比；这是很顯然的，例如我們电解两种溶液，一种含有一价金屬 X ，另一种含有二价金屬 Y 。設若把此两种溶液串連电解，令通过的电量为 q ， X 淀出者为一个克原子量（也是一个克当量）。則此电量淀出的 Y 也是一个克当量，等于它的半个克原子量。若欲淀出一个克原子量的 Y 則必須 $2q$ 的电量，同样若欲淀出一个克原子量的三价金屬則須 $3q$ 的电量。

这个推論說明金屬顆粒虽未証明即為金屬原子，但可能就是金屬的原子，这样就可以說每个原子所帶的电量与其价数成正比。按此，則帶負电的顆粒，可能就是酸根，其所帶电量与該酸根的价数成正比。

至此，按电离学說可知氯化銅溶液中含有帶負电的氯原子，与帶正电的銅原子，且銅原子所帶的电荷为氯原子所帶的二倍。为要保持溶液的中性，溶液中帶电氯原子的数为帶电銅原子数的二倍，这样也符合氯化銅的化学式 CuCl_2 。帶电原子叫做离子。

当电流通过此溶液时，金屬离子移向陰極，而酸根离子移向陽極，正負两种离子在同一电場下的移动速度，可以不同，下边即來研究这一点。

圖 2 表示一种溶液，其中正負离子均为一价。A 与 B 两部

分分别表示环绕阴极与阳极的两个区域。

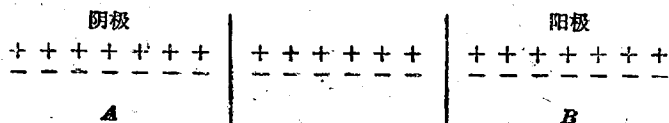


圖 2

十与一 两符号分别表示正与负两种离子，A 与 B 两区域中之符号数目相同，表示这两部分溶液的浓度相同。

今假设电解时正离子的移动速度相当于 2，而负离子的速度相当于 3。因此在一定时间内若有 2 个正离子进入阴极区，并且有 2 个离开阳极区，则同时要有 3 个负离子进入阳极区，并且有 3 个离开阴极区。这样移动后的结果表示于图 3 中，图中各区划圈的离子，表示新进入该区的离子。

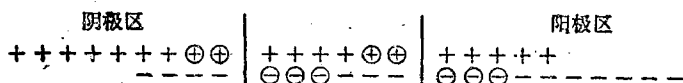


圖 3

由此圖可以看出两个事实，在阴极区内有 5 个无偶（即无负离子相伴）的正离子，其中 2 个由于 2 个正离子进入此区所造成，另外 3 个则系由于 3 个负离子离开此区所造成。意即无偶的正离子数比例于正离子与负离子移动速度之和。同理阳极区无偶的负离子数也比例于正负离子移动速度之和。在电极放电的就是这些无偶离子，图 4 表示无偶离子放电后的情形。

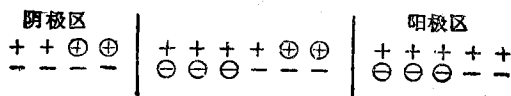


圖 4

由圖 4 可以看出陰極附近溶液的濃度由原來的 7 (圖 2) 降至 4; 降低之數為 3, 等於離開此區的離子速度。同樣陽極區溶液濃度由 7 降至 5, 變更數仍然等於離開此區的離子速度。同時還可以看出中間區域(即兩豎綫之間)的溶液濃度並未變更。

所有以上的推論, 可由實驗證明。所用的儀器是一個合式的電流計, 如圖 5 所示:

使電解作用緩和地進行數小時, 然後停止, 把陰極區, 陽極區, 與中間區的溶液放出來加以分析, 發現中間區濃度並未變更, 而陰極區及陽極區的濃度則有不同程度的減小。

離子移動速度的不同還可用另外一個實驗證明, 此實驗為勞傑 (Lodge) 所引用。

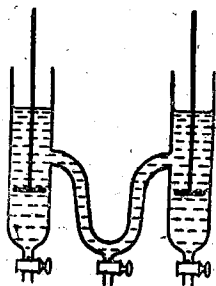


圖 5

如圖 6 所示, 兩個盛有溶液的小燒杯, 用一根長的玻管相連接, 管中裝有凝膠體, 膠體中含有一種或者多種電解質。

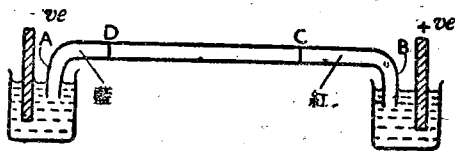


圖 6

例如管 AB 中若含有鹽溶液及石蕊的凝膠體, 而杯 A 及杯 B 中分別盛有鹼和酸, 當電解作用進行相當時間後, 氫離子即離開杯 B 沿管子向前推進, 使 BC 一段變為紅色, 同時杯 A 中的氫氧離子沿管子向前推進至 D , 使 AD 一段變為藍色。由顏色界面前進的速度, 即可量得離子移動的速度。把管子中凝膠內及杯子內改裝其他溶液, 可以作出許多類似的實驗。由此實驗

的結果証明在相同的电位降度,不同的离子移动的速度也不同。

由本章以上所講,可得如下的結論:

1. 电解質溶液含有正負两种离子。
2. 离子原來就存在于溶液中并非由于电解質才產生。
3. 当电解时由于两种离子向两个相反方向移动,結果使电流通过溶液。
4. 因为各种离子移动的速度不同,故两电极附近溶液濃度有不同的变化。

至于为什么有时陰極要放出氫,而陽極有时要放出氧或者有时要溶入溶液,尚不能予以解釋。另外为什么含有不同金屬鹽的溶液于电解时总是一种金屬先于其他金屬而放出,也还是不知道的。这些問題將留待于第四章中討論,那里对溶液的一些电性質也要作定量的討論。

利用惠斯頓电桥及交流电流可以量出两金屬板間溶液的电阻,由此可以算出溶液的比电阻。正如所預料者,溶液的比电阻随溶液稀薄的程度变化很大。这个事实本身并無什么重要价值。但比电阻的倒数叫做溶液的比电導,即一个立方厘米溶液的电導。比电導被一立方厘米中所含溶質的克当量数相除,即得所謂当量电導。这个結果却有很大的利用价值。

对于每一种电解質在不同濃度下測其比电導,并算得其当量电導,然后与各对应的稀度(含有一个克当量电解質溶液的升数)作曲綫。由各种电

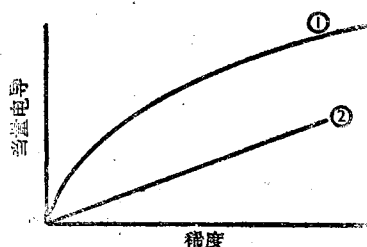


圖 7

解質作出的結果，發現所得的曲線有兩種完全不同的形式，兩種形式如圖 7 所示。

鹽類、強酸與強鹼的曲線均具有圖中曲線 ① 的形式，而弱酸、弱鹼則具有曲線 ② 的形式，此結果說明所有電解質共可分為兩類，彼此間存在着基本的不同。

若將當量電導與克分子濃度的平方根畫曲線，同樣發現電解質分屬於不同的兩類，如圖 8 所示。圖中曲線號數所指的電解質種類與圖 7 相同。

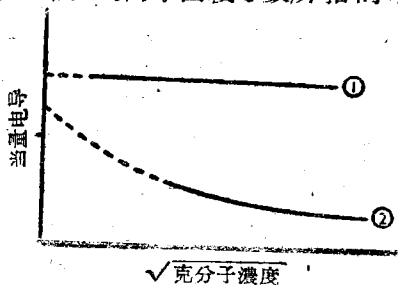


圖 8

具有曲線 ① 的形式者叫做強電解質，具有曲線 ② 的形式者叫做弱電解質。

弱電解質，例如醋酸，按其化學性質說，可以認為在溶液中只有一部分離解為離子，因此其離解度隨稀度的變化關係，產生了圖 7 與圖 8 中曲線 ② 的形式。以上所述僅為初步見解。

弱電解質

若假設弱電解質只有部分離解，即有可能從初步的一些原理求得溶液的濃度、離解度，與當量電導間的關係。

從一些初步原理計算弱電解質的當量電導

上已述及，比電導可以認為是比電阻的倒數，但若認為它是在單位電位降度每秒內通過溶液中每個平方厘米平面的電量庫

論數，則更清楚些。這樣一來，可利用溶液中離子的濃度，及電位降為每 1 厘米 1 伏特時離子的各自移動速度來計算比電導。

圖 9 表示弱電解質溶液中割出的一段管子，其截面為 1 平方厘米，因系弱電解質，故設每個克分子中離解為離子的分數為 α ，電流所以能通過溶液，就是由於這些帶電荷的離子向電極移動的結果。

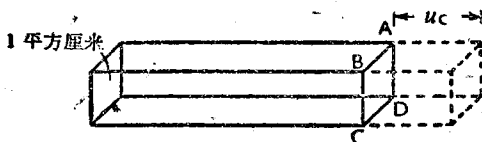


圖 9

令 U_- ——負離子的速度，在單位電位降度下每秒移動的厘米數，

U_+ ——正離子的速度，在單位電位降度每秒移動的厘米數，

N ——每一立方厘米溶液中，電解質的克分子數，

F ——法拉第（每克當量的電荷數，等於 96,500 庫倫），

V ——離子的價數（假設正負離子的價數相等），

α ——電解質的離解度，即每個克分子離解為離子的分數。

設若電解時電位降度在每厘米內為 1 伏特，且設想正離子移向右边，則經過 1 秒時間，將在右边突出一個長方形，長度為 U_+ ，截面為 1 平方厘米，如圖 9 中的虛線所表示者。此突出體積內存在的離子，均為攜帶正電荷，且為每秒內通過截面 $ABCD$ 者。由此則每秒內由正離子傳過溶液單位截面（即圖中的 $ABCD$ ）的電荷庫倫數為 $U_+ V F \alpha N$ ，