

高等學校教材

# 物理化学

(1965年修订本)

下 册

南京大学物理化学教研组等编  
傅献彩 陈 懿 主编

高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(1965年修訂本)

下 册

南京大学物理化学教研组等編  
傅献彩 陈 懿 主編

高等教育出版社

---

本书基本上是按照 1964 年的综合性大学化学专业“物理化学教学大纲(初稿)”修订而成的。

全书分上、下两册出版。上册包括精论、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、溶液、相平衡和化学平衡等五章。下册包括电解质溶液、可逆电池的电动势、电解与极化、表面现象、胶体分散体系、化学动力学等六章。各章均附有习题。

本书可作为综合大学、高等师范学校化学各专业的试用教科书。

## 物 理 化 学

(1965 年修订本)

下 册

---

南京大学物理化学教研组等编

傅献彩 陈懿 主编

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

中华书局上海印刷厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店经售

---

统一书号 K13010·1003 开本 850×1168  $\frac{1}{32}$  印张 8  $\frac{12}{16}$

字数 236,000 印数 56,201—60,200 定价(5) 0.85

1961 年 8 月第 1 版 1965 年 12 月第 2 版

1965 年 12 月上海第 9 次印刷

## 下册目录

第六章 电解质溶液	251
§ 6.1 基本概念及有关名词	252
电导体的分类	252
伏打作用与电解作用	252
电学的实用单位	253
§ 6.2 通电于电解质溶液后所发生的变化——电解与离子的电迁移	254
法拉第定律	254
离子的电迁移现象	255
离子的迁移速率——淌度	256
离子的迁移数	258
迁移数的测定方法	259
迁移数与浓度、温度的关系	262
§ 6.3 电导	264
电导、电导率、当量电导	264
电导的测定	265
当量电导的计算	266
当量电导与浓度的关系	267
离子独立移动定律	268
离子电导	269
电导比和弱电解质的电离度	271
电导测定的一些应用	272
§ 6.4 电解质溶液理论	274
电解质的平均活度和平均活度系数	274
离子强度	276
离子平均活度系数的表值	277
强电解质溶液理论	278
德拜-尤格尔理论的验证	282
强电解质电导理论	287
本章基本要求	291
习题	291
第七章 可逆电池的电动势	297
§ 7.1 引言	297

§ 7.2 可逆电池与不可逆电池	297
§ 7.3 电动势的测定	300
对消法测电动势	300
标准电池	301
§ 7.4 电池电动势的符号及电池的写法	302
电池电动势的符号	302
电池的写法	303
§ 7.5 可逆电池的热力学	304
电动势和浓度的关系	304
电动势与平衡常数	306
从电动势的温度系数求 $\Delta H$ 、 $\Delta S$	306
§ 7.6 电动势产生的机理	309
金属与溶液间电位差的产生	309
电动势的产生	310
§ 7.7 电极电位和电池的电动势	311
标准氢电极	311
标准电极电位	312
甘汞电极	315
从电极电位计算电池的电动势	316
电极的类型	317
计算示例	318
关于标准电极电位的符号和电池电动势的计算方法问题	321
§ 7.8 浓差电池	322
§ 7.9 液体接界电位	323
§ 7.10 电动势测定的应用	326
pH 值的测定	326
电位滴定	328
求氧化还原反应的平衡常数	329
电解质溶液平均活度系数的测定	330
难溶盐类的溶度积	331
本章基本要求	332
习题	332
<b>第八章 电解与极化作用</b>	<b>339</b>
§ 8.1 分解电压	339
§ 8.2 极化作用	342
浓差极化	343
电化学极化	344

过电位的测定	345
氢过电位	347
§ 8.3 电解时电极上的反应	350
金属的析出与氢的过电位	350
金属离子的分离	352
电解还原与氧化	353
§ 8.4 极谱分析的基本原理	354
本章基本要求	358
习题	358
<b>第九章 表面现象</b>	<b>361</b>
§ 9.1 表面张力	362
§ 9.2 弯曲表面	364
弯曲表面下的压力	364
弯曲表面上的蒸气压	366
§ 9.3 液体的铺展与润湿	367
液体的铺展	367
润湿作用	368
§ 9.4 溶液表面吸附	370
溶液的表面张力	370
吉布斯吸附公式	372
分子在两相界面上的定向排列	373
§ 9.5 气体在固体上的吸附	375
物理吸附和化学吸附	376
吸附量的测定	377
吸附曲线和吸附等温式	378
*BET等温式	383
§ 9.6 固体在溶液中的吸附	386
吸附等温线	386
影响溶液中吸附的一些因素	388
色谱法	389
本章基本要求	391
习题	391
<b>第十章 胶体分散体系</b>	<b>393</b>
§ 10.1 基本概念	393
胶体概念的发展	393
胶体的基本特性	395
§ 10.2 溶胶的制备和净化	398

溶胶的制备	398
溶胶的净化	401
§ 10.3 溶胶的动力性质	402
布朗运动	403
扩散和渗透压	405
沉降和沉降平衡	406
§ 10.4 溶胶的光学性质	410
丁铎尔效应和雷莱公式	410
*超显微镜的原理和粒子大小的测定	412
§ 10.5 溶胶的电学性质	413
电动现象	413
双电层和电动电位	415
§ 10.6 溶胶的稳定性和聚沉作用	419
溶胶的稳定性	419
影响聚沉作用的一些因素	420
§ 10.7 乳状液	425
乳化剂的作用	425
乳状液的转化和破坏	427
本章基本要求	428
习题	428
<b>第十一章 化学动力学</b>	<b>430</b>
§ 11.1 引言	430
§ 11.2 反应速度及其测定	431
反应速度	431
反应速度的测定法	432
§ 11.3 反应的级数与反应的分子数	433
反应机理(历程)的意义	433
反应的分子数与反应的级数	434
一级反应	435
二级反应	438
*三级反应	441
零级反应	444
§ 11.4 反应级数的测定	445
§ 11.5 一些复杂反应	448
对峙反应	448
连续反应	450
并联反应	452

§ 11.6 反应机理的确定	453
§ 11.7 温度对反应速度的影响	457
范特荷夫規則	457
阿累尼烏斯公式	459
活化能	460
§ 11.8 反应速度理論	462
双分子气体反应碰撞理論	462
过渡状态理論	466
* § 11.9 溶液中的反应	471
§ 11.10 复相反应动力学	476
固体和液体的反应速度理論——扩散理論	476
固体表面上气体的反应	478
阻化作用	479
§ 11.11 催化剂和催化作用	481
§ 11.12 均相催化作用	483
气相催化反应	483
溶液中的催化反应——酸碱催化	484
自动催化	485
§ 11.13 复相催化作用	486
助催化剂、催化毒物、载体	486
催化剂的活性	487
接触催化理論	488
§ 11.14 光化学反应	495
引言	495
光化当量定律	496
量子效率	496
光化平衡和温度对光化学反应的影响	499
感光反应、化学冷光	501
§ 11.15 鏈反应	503
引言	503
鏈反应示例	504
鏈反应动力学的一般公式	508
支鏈鏈反应——爆炸反应	509
本章基本要求	512
习题	512
参考书目	522



## 第六章 电解质溶液

由化学能转变为电能或由电能转变为化学能的相互转变过程是电化学的研究对象。

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。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到工业上去。

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、锂和铈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。生产实践中提出来的问题推动着这些理论的发展。

一般说来，电化学所研究的主要内容有：1. 电流在溶液中通过

的问题。其中包括动态机理如电导、扩散等;2. 阐明强电解质的理论以及电解质溶液的性质对理想溶液诸定律发生偏差的原因, 并给以物理的解释, 其中包括离子水化和离子缔合的讨论;3. 电离平衡及其应用;4. 电极电位及电池的电动势;5. 电化学过程的动力学问题和电动现象, 其中包括金属的腐蚀及防护;6. 实用电化学。

电化学的内容如此广泛, 在本书中只能主要讨论其中三个方面——电解质溶液的一些规律和基本理论、电池的电动势以及电解和极化作用。这些内容分成三章来讨论, 在本章先讨论电解质溶液的一些规律和基本理论。

### § 6.1 基本概念及有关名词

**导体的分类** 大体上可以把导体分为两类。第一类是金属导体, 其导电的机理是依靠自由电子的运动, 当电流通过时, 导体本身除发热外, 不发生化学变化, 而导电度随温度的升高而减小。第二类是电解质, 例如各种电解质溶液和融化状态的电解质, 它们的导电是依靠离子的运动, 导电时有物质的迁移, 在电极上有化学变化, 其导电度随温度的升高而增大。

**伏打作用与电解作用** 利用物质的化学变化而产生电流者称为伏打作用, 其装置称为伏打电池或原电池, 简称电池。例如在丹尼尔(Daniel)电池中, 把 Cu 极与 Zn 极用导线联接后发生化学变化。Zn 极溶解而成  $Zn^{++}$ ; 在 Cu 极上有  $Cu^{++}$  沉积, 同时有电子在外电路上从 Zn 极流向 Cu 极而产生电流(一般规定电流的方向是电子流的反方向, 因此电流的方向在外电路上是从 Cu 到 Zn)。

在电解质溶液中通入电流使物质发生化学变化, 这种作用称为电解作用, 其装置称为电解池。

我们规定无论电池或电解池, 凡是在电极上进行氧化作用者称为阳极; 进行还原反应者称为阴极。如图 6.1(a)。在丹尼尔电

池中, Zn 极的反应是  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + 2e^{-}$ , 起氧化作用, 故为阳极;  
Cu 极的反应是  $\text{Cu}^{++} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}$ , 起还原作用, 故为阴极。

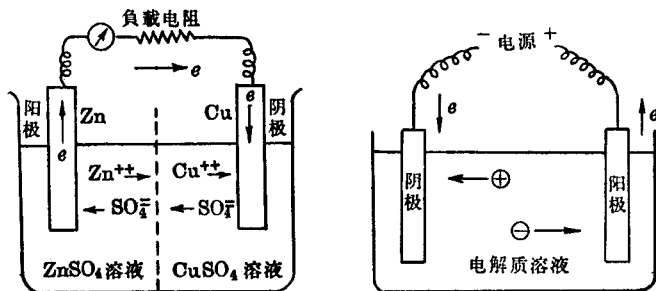


图 6.1 原电池和电解池:

(a) 丹尼尔电池; (b) 电解池。

如果利用丹尼尔电池作为电源, 通电进入电解池, 则与 Zn 极相连的极带负电, 正离子在该极上还原, 因此图 6.1(b) 中左方电极是阴极。同理右方电极是阳极。

关于电极的命名规则, 目前极不统一, 容易引起混淆。例如有时常又按两电极的电位相对高低来划分, 而规定电位低者为负极; 电位高者为正极。如果采用这种命名法, 则丹尼尔电池中的 Zn 是负极, Cu 是正极。在电解池 [图 6.1(b)] 中的左方之阴极即为负极, 右方之阳极即为正极。

有时为了区别电池与电解池, 在电池中用正负极, 在电解池中用阴阳极。在讨论电极过程、金属腐蚀时, 目的在于讨论电极上所起的氧化或还原作用, 故一般书上皆采用阴阳极, 本书中也采用了这种命名法。

**电学的实用单位** 在电学上有电磁单位、静电单位和实用单位三种。实用单位是电化学中最常采用的单位, 它又称为国际单位, 是 1908 年国际委员会所规定的。

1 秒钟内能从银盐溶液中析出 1.11800 毫克银的电流强度称为 1 个国际安培<sup>①</sup>。国际欧姆是长为 106.3 厘米、重为 14.4521 克、截面均匀的汞柱在

<sup>①</sup> 1960 年第十一次国际度量衡会议上, 对电流强度的公制单位重新作出规定。即在两根相距一米、无限长、圆横截面极小的平行直导线中通以恒定电流, 导线之间在每米长度上产生的力, 恰等于公制单位力的  $2 \times 10^{-7}$  倍时所需要的电流强度, 谓之安培。

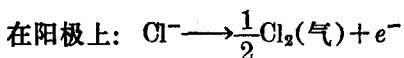
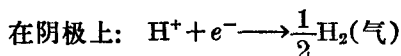
0°C时的电阻。国际伏特规定为在电阻为1国际欧姆的体系中，为了保持电流强度为1国际安培所需的电势差。

电量的单位是库仑，等于电流为1安培通过1秒钟所迁移的电量。要使1克当量的银沉积出来的电量是96494库仑（通常写作96500库仑）用符号 $\mathcal{C}$ 表示。电能的实用单位规定为当电压为1伏特时，电路中通过1库仑的电量所放出的能量，这一单位称为伏特-库仑或焦耳（伏特数 $\times$ 库仑数=焦耳数）。

## § 6.2 通电于电解质溶液后所发生的变化——

### 电解与离子的电迁移

通电于电解质溶液之后，溶液中的正离子移向阴极并在阴极上取得电子而还原；负离子移向阳极并在阳极上放出电子而氧化。例如用铂为电极电解稀盐酸溶液



在阴极上总是起还原作用，阳极上总是起氧化作用。在电解过程中，电极反应的性质和电解质的种类、溶剂的性质、电极材料、离子浓度、温度等条件有关。例如在阴极上也可以进行 $\text{Fe}^{+++}$ 还原为 $\text{Fe}^{++}$ 的作用。同理，在阳极上也可能不是负离子的析出，而是电极物质进入溶液而发生氧化作用。（详细情况留待电极与极化一章中讨论。）

**法拉第定律** 法拉第归纳了多次实验，于1833年得出法拉第定律：通电于电解质溶液之后，（1）在电极上起作用物质的数量与通入的电量成正比；（2）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96500库仑的电量，因此法拉第定律可写作：

$$Q = nF \quad (6.1)$$

式中  $Q$  是电量,  $n$  是反应物质的当量数。

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, 同时还发生氢离子的还原副反应。又例如电解食盐时, 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大些。此二者之比称为电流效率, 通常用百分数来表示。

例. 有  $10 \times 10$  平方厘米的薄金属片, 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 克/立方厘米, 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 安培的电流强度需要通过多少时间? (镀液中的镍是二价离子。)

解: 金属片的总面积等于 200 平方厘米, 所以镀上去的镍为  $200 \times 0.005 = 1.0$  立方厘米, 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:  $0.303 \times 26.8 = 8.12$  安培小时 (1 法拉第等于 26.8 安培小时)。由于电流效率等于 96.0%, 所以实际上所需的电量为  $8.12/0.96 = 8.46$  安培小时。因此用 2 安培的电流就需要通 4.23 小时 (即 4 小时零 14 分)。

**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 6.2 的示意图来说明溶液中各部分浓度变化的情形。设在两个不活泼电极之间有想像的平面 AA 和 BB, 它们将溶液分为三部分——阳极部、阴极部及中部。

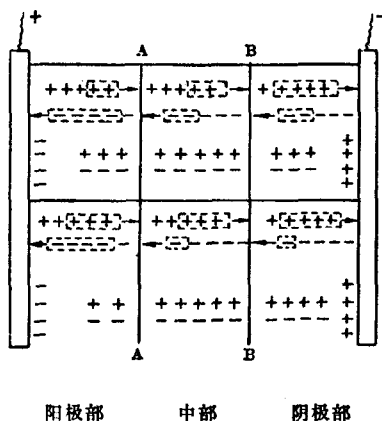


图 6.2 离子的电迁移。

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、负离子的当量个数。今通入四个法拉第的电量之后，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，分两种情形讨论：

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)。通电完之后，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. 假如正离子的速率是三倍于负离子，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：

$$(1) \quad \frac{\text{阳极部浓度的改变}}{\text{阴极部浓度的改变}} = \frac{\text{正离子的速率}(u_+)}{\text{负离子的速率}(u_-)} \quad (6.2)$$

(2) 向两方迁移的正、负离子其当量数的总和正等于通入电量的法拉第数。

**离子的迁移速率——淌度** 在外加电场的作用下，离子在溶

液中的运动速率决定于两个因素:即推动力与阻力。推动力与离子所带的电荷量以及所施加的电位差成正比而与两电极的距离成反比(即与电位梯度  $\frac{dE}{dl}$  成正比)。阻力主要与介质的性质有关。此外,温度、溶液的浓度、异电荷离子的吸引力等均能影响某种离子的速率。因此离子的速率可以写作

$$\begin{aligned} u_+ &= U_+ \frac{dE}{dl} \\ u_- &= U_- \frac{dE}{dl} \end{aligned} \quad (6.3)$$

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 时的离子速率,有时又称为离子的绝对速率。淌度与温度、浓度等有关。下表是 25°C、无限稀释时几种离子的淌度。

表 6.1 25°C、一些离子在无限稀释时的淌度  
(厘米<sup>2</sup>·秒<sup>-1</sup>·伏<sup>-1</sup>)

正离子	$U_+$	负离子	$U_-$
K <sup>+</sup>	0.000762	Cl <sup>-</sup>	0.000791
Na <sup>+</sup>	0.000520	Br <sup>-</sup>	0.000812
Li <sup>+</sup>	0.000388	I <sup>-</sup>	0.000796
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.000760	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.000461
H <sup>+</sup>	0.003620	OH <sup>-</sup>	0.002050
Ag <sup>+</sup>	0.000642	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.000424
Tl <sup>+</sup>	0.000774	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.000411
Ca <sup>++</sup>	0.000616	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.000705
Ba <sup>++</sup>	0.000659	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.000827
Sr <sup>++</sup>	0.000616	Fe(ON) <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.001040
Mg <sup>++</sup>	0.000550	Fe(ON) <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.001140
La <sup>+++</sup>	0.000721	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.000740

由表可知, H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 离子的绝对速率较一般离子为大。

**离子的迁移数** 如前所述,通于电解质溶液后,正、负离子同时负担着导电的任务。由于正、负离子移动的速率不同,因此它们对任务分担的百分数也不同。某一种离子迁移的电量与通过溶液总电量之比称为该离子的迁移数。

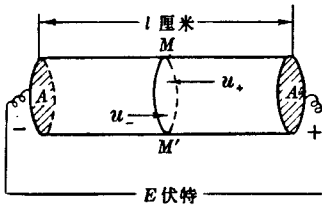


图 6.3 离子的迁移。

如图 6.3 所示,设有距离为  $l$  厘米的两个平行铂电极,左方为阴极,右方为阳极,在电极间充以电解质溶液,外加电压为  $E$  伏特。假定正离子的速率为  $u_+$  厘米/秒,正离子的电价为  $z_+$ ,溶

液中单位体积内正离子数为  $n_+$ ,单位电量用符号  $e_0$  表示。同样,负离子的速率、价数和单位体积中的离子数目分别用  $u_-$ ,  $z_-$  和  $n_-$  表示。今在溶液中考虑任意的截面  $MM'$ ,单位时间内通过该平面的正离子数等于以  $A$  为底以  $u_+$  为高的圆柱体中正离子的数目(等于  $Au_+n_+$ ),因此单位时间内向左迁移的正离子所带的电量为:

$$Q_+ = I_+ = Au_+n_+z_+e_0$$

同理,单位时间内向右迁移的负离子所带的电量为:

$$Q_- = I_- = Au_-n_-z_-e_0$$

则单位时间内通过该平面的总电量为:

$$Q = I = I_+ + I_- = Au_+n_+z_+e_0 + Au_-n_-z_-e_0$$

因为溶液总是电中性的,故  $n_+z_+ = n_-z_-$ ,代入上式后得:

$$I = An_+z_+e_0(u_+ + u_-)$$

或

$$I = An_-z_-e_0(u_+ + u_-)$$

按照迁移数的定义,正、负离子的迁移数  $T_+$  和  $T_-$  分别为:

$$\left. \begin{aligned} T_+ &= \frac{I_+}{I} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \\ T_- &= \frac{I_-}{I} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$



由于正、负离子处于同一电位梯度, 因此(6.4)式又可写作:

$$\left. \begin{aligned} T_+ &= \frac{U_+}{U_+ + U_-} \\ T_- &= \frac{U_-}{U_+ + U_-} \end{aligned} \right\} \quad (6.5)$$

从(6.4)和(6.5)式可得:

$$\frac{T_+}{T_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{U_+}{U_-} \quad (6.6)$$

$$T_+ + T_- = 1 \quad (6.7)$$

若溶液的正、负离子不止一种, 则

$$T_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = \frac{n_i z_i u_i}{\sum n_i z_i u_i}$$

$$\sum T_i = \sum T_+ + \sum T_- = 1$$

**迁移数的测定方法** 在实验室中直接测定迁移数的方法有:

(1)希托夫法; (2)界面移动法和(3)电动势法。第三种方法在以后讲浓差电池电动势时再行讨论。

1. 希托夫法 通电于电解质溶液后, 电极附近溶液浓度的变化是由于在电极上发生了反应和离子在溶液中的迁移所引起的。设以 Cu 为电极来电解  $\text{CuSO}_4$  溶液, 令

$n_{\text{后}}$  代表电解后所取阴极区内  $\text{Cu}^{++}$  的当量数,

$n_{\text{前}}$  代表电解前所取阴极区中  $\text{Cu}^{++}$  的当量数,

$n_{\text{电}}$  代表在电极上起反应的  $\text{Cu}^{++}$  的当量数,

$n_{\text{迁}}$  代表迁入阴极区的  $\text{Cu}^{++}$  的当量数。

因此有:

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} - n_{\text{电}} + n_{\text{迁}}$$

$$T_{\text{Cu}^{++}} = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{后}}}$$

对于阳极有类似的表示式, 不过要注意电极反应和各数量前的正、