

工人、工程物理

物理化学基础

下 册

钱 曾 仁 编

中国工业出版社

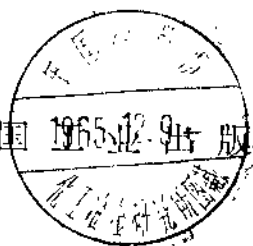
工人、工长读物

物理化学基础

下 册

錢受仁編

中国 1965.12.9 出版社



本书简明而通俗地论述了关于电化学、胶体化学及化学动力学的理论知识、基本定律及公式，并对定律、公式的应用、计算的举例等加以深入浅出地叙述。

本书可作为从事化工工作的中级技术人员及化工类中等专业学校学生的参考用书，也可供具有一定的物理、化学、数学基础知识并有化工生产经验的技术工人学习之用。

全书分上、下二册出版，下册包含电化学之一——电导与电离，电化学之二——电动势，胶体化学及化学动力学等四章；书末并附有关数据以供参考应用。

本书上册于1959年出版，1965年修订，本册内容与修订后的上册相适应。

物 理 化 学 基 础

下 册

錢受仁 編

*

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和西街七区八号）

中国工业出版社出版（北京修睦閣路西10号）

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168\frac{1}{32}$ ·印张 $6\frac{5}{8}$ ·字数174,000

1965年11月北京第一版·1965年11月北京第一次印刷

印数0001—3,390·定价(科四)0.80元

*

統一书号：15165·4159（化工-414）

目 录

第六章 电化学之一——电导与电离	1
6.1 电解质溶液的依数性	1
6.2 部分电离理论	4
6.3 导电体的分类——两类导体	10
6.4 电解质溶液的导电	10
6.5 法拉第电解定律	12
6.6 迁移现象	16
6.7 电导、比电导、当量电导	22
6.8 电导的测定	25
6.9 当量电导和浓度的关系、离子独立运动定律	30
6.10 电导测定的实际应用	33
6.11 强电解质溶液理论简述	36
6.12 水的电离平衡	46
6.13 弱电解质的电离度及冲淡定律	48
6.14 电解质的混合溶液	52
第七章 电化学之二——电动势	57
7.1 化学能和电能	57
7.2 电池的电动势	58
7.3 电池的标记符号	60
7.4 电池电动势的来源	61
7.5 扩散电位和接触电位	64
7.6 可逆电池和可逆电极	67
7.7 能斯特方程式—— E, M, F 和溶液浓度的关系	70
7.8 电极电位	73
7.9 电池计算举例	76
7.10 几种常用电极	84
7.11 浓差电池	91
7.12 电池电动势的测量和标准电池	94

IV

7.13 电池电动势测定的应用	98
第八章 胶体化学	106
8.1 引言	106
8.2 胶体系统的分类	109
8.3 胶体体系的制备	110
8.4 胶体体系的净化	113
8.5 表面能和表面张力	114
8.6 吸附现象	119
8.7 溶胶的动力学性质	123
8.8 溶液的光学性质	126
8.9 胶体体系的电学性质	129
8.10 憎溶胶体的结构	134
8.11 憎液溶胶中的凝聚现象	136
第九章 化学动力学	140
9.1 引言	140
9.2 化学反应速度及其测定方法	142
9.3 质量作用定律和速度常数	144
9.4 化学反应的动力学分类	150
9.5 一级反应	154
9.6 一级反应举例	157
9.7 二级反应速度和浓度的关系	164
9.8 反应级数的测定	167
9.9 复杂反应速度和浓度的关系	175
9.10 温度对反应速度的影响	177
9.11 活化能	180
9.12 碰撞理论	182
9.13 链锁反应	187
9.14 多相反应与扩散作用	191
9.15 催化作用的基本特征	194
9.16 催化作用的理论	197
9.17 载体、助催化剂和催化剂中毒	200
附表	202

第六章 电化学之一——电导与电离

6.1 电解质溶液的依数性

在第四章中已經討論过一些非揮发性、非电解质物质作为溶质时，它的稀溶液的依数性质，它們能服从于拉烏尔定律或范特荷甫定律，以式表示有^①：

$$P = P^0 X_1$$

$$\Delta T_{\text{冰}} = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{沸}} = K_b \cdot m$$

$$\pi = CRT \text{等,}$$

于是我們称：凡是能服从上式所规定的溶液，称为理想溶液。

可是另有一类物质的溶液却是例外，它的依数性和前面所介绍的溶液有显著的不同，这种溶液都能导电，并且能被电流所分解，因此被称为电解质。

将非电解质溶于水中所造成的稀溶液，其蒸汽压的下降，凝固点的降低，沸点的上升，渗透压的理論計算值，都和实验結果相符合，可是假如把电解质（如食盐）溶于水后所形成的溶液，就和实验的結果相差很多，并且都是实验值大于理論值，各种不同和偏差，都表示出了电解质溶液所引起的渗透压，蒸汽压的下降，冰点的下降，沸点的升高等依数性的实验值，总要比同一浓度下的非电解质溶液的依数性要大。表 6.1 是一些电解质凝固点下降的数据。

表 6.1 說明了电解质溶液的各项性质在应用到拉烏尔定律及范特荷甫定律时出了毛病，它們不服从这些定律，也就是这一类

① 式中符号意义請見本书上册（修訂版）129,132,137頁。

表 6.1 几种电解质在不同浓度时的凝固点下降与理论值的比较

浓 度 (M)	KNO ₃	NaCl	MgSO ₄	理 论 值
0.01	0.03857	0.03606	0.0300	0.01858
0.05	0.1719	0.1753	0.1294	0.09290
0.10	0.3331	0.3470	0.2420	0.1858
0.50	1.414	1.692	1.0180	0.9290

的溶液和理想溶液是不同的。

范特荷甫首先发现，酸、碱、盐这一类电解质的化合物，它的稀溶液都有较大的渗透压，于是他在求算渗透压的公式时，引入了一个校正系数 i ，称为范特荷甫系数，于是有：

$$\pi' = i CRT \quad 6.1$$

引入校正系数 i 之后所求出的渗透压 (π' 代表电解质的渗透压) 和实验值很是靠近。式 6.1 与式 $\pi = CRT$ 相比，则有

$$\frac{\pi'}{\pi} = \frac{i CRT}{CRT} = i$$

从上式可知， i 表示在某一定温度的条件下，电解质溶液的渗透压 π' ，比起同一浓度时非电解质溶液的渗透压 π ，大了多少倍，因此， i 值的大小，表示电解质溶液比同浓度下的理想溶液所偏差程度的大小，也可以说是它不服从拉乌尔定律及范特荷甫理论程度的大小。

每一溶液的范特荷甫系数 i ，可以用实验方法来确定，这种实验的方法包括它的蒸气压下降，凝固点下降和沸点上升。由于这些数值都和渗透压的大小有关，所以只要确定了其中任一个的实验数值，比理论计算出来的数值（也就是由非电解质按拉乌尔或范特荷甫定律算出来的数值）大了多少倍，也就可以知道溶液的渗透压比理论上算出来的数值要大多少倍，这个倍数就是校正系数 i 。

如果以 ΔP 、 $\Delta T_{\text{沸}}$ 、 $\Delta T_{\text{凝}}$ 、 π 、分别表示符合拉乌尔定律及范

特荷甫理論的非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降，渗透压；而以 $\Delta P'$ 、 $\Delta T'_{\text{沸}}$ 、 $\Delta T'_{\text{凝}}$ 、 π' 、代表同浓度电解质溶液的各对应值，則范特荷甫系数 i ，可从下式求得：

$$i = \frac{\Delta P}{\Delta P'} = \frac{\Delta T'_{\text{沸}}}{\Delta T_{\text{沸}}} = \frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{\Delta T_{\text{凝}}} = \frac{\pi'}{\pi} \quad 6.2$$

表 6.2 列举了四种盐溶液的克分子凝固点下降 $\left(\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}\right)$ 及范

特荷甫系数 i 值，即 $i = \frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{1.858m}$ ，因为非电解质水溶液中的

1 克分子凝固点的下降是 $\frac{\Delta T_{\text{凝}}}{m} = 1.858^\circ$ ，为一常数，所以

$\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}$ 和1.858的比值就是 i 。

表 6.2 四种盐溶液的克分子凝固点下降

$\left(\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}\right)$ 及 i 值 $\left(\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{1.858m}\right)$

重量克分子浓度 (m)	KCl		K ₂ SO ₄		MgSO ₄		K ₃ Fe(CN) ₆	
	$\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}$	i	$\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}$	i	$\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}$	i	$\frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{m}$	i
0.005	3.648	1.963	5.308	2.857	3.148	1.694	6.840	3.681
0.006	3.640	1.959	5.282	2.843	3.114	1.675	6.810	3.665
0.01	3.610	1.943	5.198	2.798	3.006	1.618	6.696	3.604
0.02	3.564	1.918	5.040	2.713	2.854	1.536	6.192	3.333
0.05	3.502	1.885	4.776	2.570	2.638	1.420	5.60	3.02
0.10	3.451	1.861	4.568	2.459	2.460	1.324	5.30	2.86
0.20	3.394	1.833	4.324	2.333	2.270	1.223	5.00	2.70
0.50	3.314	1.800	3.948	2.116	2.008	1.084	4.55	2.45

从表 6.2 中可以看出：

(1) i 值不仅和电解质的性质有关，而且还随浓度变化。

(2) 溶液浓度越稀， i 值越大，也就越趋近于某一最大值 n (整数)，对于不同电解质来说，各有不同的 n ，当用外延法推至

浓度 $m=0$ 时, 有 $i=n$, 所以任一个电解质溶液, 它的 i 值总是以 n 为极限的。

(3) i 值和电解质的关系是, 凡是一价金属和一元酸根所形成的盐类 (即 1—1 型的), 它们的 i 值以 2 为极限, 如 KCl 、 $NaCl$ 溶液。二价金属和一元酸根, 或一价金属和二元酸根所形成的盐类 (即 2—1 型或 1—2 型), 它们的 i 值以 3 为极限, 如 K_2SO_4 溶液; 余类推。

由第四章所得到的稀溶液性质的理论是正确的, 它不仅有力学的根据, 而且有无数的实验数据作证, 可是为什么一遇上了酸、碱、盐这类电解质时, 就出了毛病呢? 它的毛病根源在什么地方呢? 首先解决这个问题的人是阿仑尼乌斯 (1887 年)。

6.2 部分电离理论

阿仑尼乌斯注意到上面所讲的电解质有共同的特点:

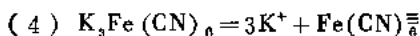
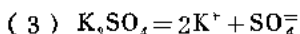
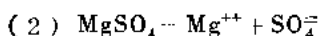
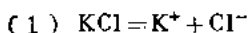
1. 电解质 (酸、碱、盐) 的水溶液都是能导电的, 在电流通过它们之后, 有电解现象。

2. 表现出来的某些性质, 仅仅是化合物中的某一部分的特性, 而和化合物中另一部分无关。例如所有铜盐的水溶液都有蓝色; 所有形成电解质的银的化合物, 它的水溶液都可以和 $NaCl$ 生成 $AgCl$ 的沉淀等。他把这些共同性质和电解质溶液的依数性质的反常行为联系起来, 因为当时已经知道, 并非所有的溶液都能导电, 几乎只有酸、碱、盐的水溶液才具有导电的能力。而且就是这些能导电物质的水溶液, 它的依数性质比由理论所计算出来的大, 并且溶液的导电能力越大, 它的依数性反常也就越大。范特荷甫系数 i 的大小就指出它的偏差程度。

为了解释导电溶液的 i 比 1 大, 以及随浓度的稀释而增加到一定的极限值, 他于 1887 年发表部分电离学说, 后来又由他本人进一步发展, 形成了一个完整的理论, 称为阿仑尼乌斯电离理论。这个理论的主要内容有:

1. 当酸、碱、盐的分子溶于水后, 或多或少地离解成带

电的质点（称为离子），带正电的称为阳离子，带负电的称为阴离子，离子虽带有电荷，但溶液整体仍保持电中性，如：



2. 分子离解过程是可逆反应，它是部分离解的，游离的程度（百分率）随溶液的稀释而增加，当溶液极稀的时候，才完全电离。

3. 离子在溶液中是自由粒子，各有其特殊的物理和化学性质，它和电性中和时的原子和分子不同。

4. 通电之后，阳离子和阴离子在电场作用之下，分别向阴极、阳极两个相反的方向移动，这就是溶液导电的原因。这些带电的离子对于依数性质的行为，和不带电的分子一样。

根据部分电离理论，可以解释一些事实：

1. 因为电解质在溶液中能离解成两个或两个以上的质点，所以产生的质点数较多，而造成同浓度的电解质和非电解质产生的效果不同，这就说明了为什么产生了范特荷甫系数 i 。

2. 当溶液是极淡时，电解质才能完全电离，象1—1型的NaCl的质点才能由1个变为两个，因此就说明了为什么在某一浓度时， i 为什么恰好是非电解质的整数倍（2、3、4）；以及为什么到极稀时 i 有极限值。

3. 价数相同时，其可能产生的质点数目相同，因此 i 的极限值也相同。

4. 所有铜盐的水溶液，都呈现蓝色，是由于产生了相同的离子 Cu^{++} 离子的结果。所有电解质的银的化合物，它的水溶液都可和NaCl生成AgCl沉淀，那是由于溶液中产生了 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子作用的结果。

5. 由于电解质在溶液中电离有强有弱，因而出现了范特荷甫系数 i ，当然从 i 值的大小，能反映出电离度的强弱，因此，

可以从 i 值计算出电离度来。

总的说来，阿仑尼乌斯是以质点数目的多少来解释范特荷甫系数 i 的大小及其他现象的。

1. 电离度

阿仑尼乌斯指出电解质并不是完全离解的，并且是随浓度而变化的，因此就提出了电离度 (α) 来表示电解质离解的程度。因此当达到电离平衡时，电离度 α 可以下式表示：

$$\text{电离度}(\alpha) = \frac{\text{已离解的分子数}}{\text{溶质的分子总数}} = \frac{\text{已离解的分子数}}{\text{离解前的分子总数}} \quad 6.3$$

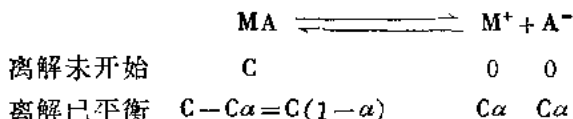
电离度是一个分数，例如溶于水中的醋酸每1000个分子中有13个分子电离为离子，则电离度是1.3%，电离度和电解质的本性 & 溶液的浓度有关。

根据测定电解质溶液的凝固点下降等数值，可以算出校正系数 i 的值，并可从而求出电离度 α ，它们之间的关系有如下述：

设某一种电解质溶质分子离解后，所得离子的数目为 n ，则1—1型的电解质如KCl的 $n=2$ ；1—2型则 $n=3$ ；1—3型则 $n=4$ ；因为是部分离解，它有离解度 α ，并令此时的浓度为 C ，代表1000克溶剂内溶质的克分子数，当它们分子与离子成平衡后有如下的关系：

(1) 1—1型的电解质

以MA代表分子，因为是1—1型的电解质，它的 $n=2$ ，所以当离解作用平衡后，溶液中未电离的分子数是 $C(1-\alpha)$ 或 $C-C\alpha$ ；溶液中离子的总克分子数是 $C\alpha n$ (1—1型的 $n=2$ ，故为 $2C\alpha$)，以式表示则更加明显。

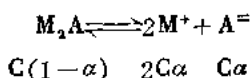


因此，由于离解的关系，溶液在平衡时的质点总数是 $C(1-\alpha) + 2C\alpha$ ；而同浓度非电解质溶液的质点数就是 C ，故此：

$$i = \frac{C(1-\alpha) + 2C\alpha}{C} = 1 + (2-1)\alpha$$

(2) 1—2型的电解质

以MA代表分子，1—2型电解质的 $n=3$ ，所以有

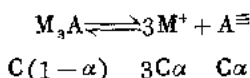


同理有

$$i = \frac{C(1-\alpha) + 3C\alpha}{C} = 1 + (3-1)\alpha$$

(3) 1—3型的电解质

以MA代表分子，1—3型电解质的 $n=4$ ，所以有



同理有

$$i = \frac{C(1-\alpha) + 4C\alpha}{C} = 1 + (4-1)\alpha$$

总结上面所讲，对可以分解为 n 个质点的电解质而言，我们可以得到普遍的公式

$$i = 1 + (n-1)\alpha \quad 6.4$$

也可以写为

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad 6.5$$

利用6.5式可以求得电离度

例 1：1000克水中含8克的NaOH，在 -0.677°C 时凝固，求此溶液中NaOH的离解度。

解：只要求得该溶液的范特荷甫系数 i 值就可求出离解度 α ，其中 $n=2$ 。

$$\Delta T_{\text{凝}} = K_{\text{凝}} m = 1.86 \times \frac{8}{40} = 0.372^\circ\text{C}$$

$$\Delta T'_{\text{凝}} = 0 - (-0.677^\circ) = 0.677^\circ\text{C}$$

$$i = \frac{\Delta T'_{\text{凝}}}{\Delta T_{\text{凝}}} = \frac{0.677}{0.372} = 1.82$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{1.82 - 1}{2 - 1} = 0.82 \text{ 或 } 82\%$$

例 2: 0.1重量克分子的某1—1型化合物溶于1000克水中, 溶液的冰点是 -0.214°C , 試求其电离度 α 。

解: 水在1大气压下的凝固点为 0°C , 故 $\Delta T'_{\text{冰}} = 0 - (-0.214) = 0.214^{\circ}\text{C}$ 。

$$\Delta T_{\text{冰}} = 1.86 \times 0.1 = 0.186^{\circ}\text{C}$$

$$\text{故 } i = \frac{\Delta T'_{\text{冰}}}{\Delta T_{\text{冰}}} = \frac{0.214^{\circ}}{0.186^{\circ}} = 1.15$$

因为1—1型电解质的 $n=2$

$$\text{故 } \alpha = \frac{1.15 - 1}{2 - 1} = 0.15 \text{ 或 } 15\%$$

表 6.3 酸、碱、盐在0.1N水溶液中的离解度(18°C 时)

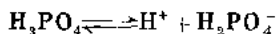
电 解 质	分 子 式	离解度 %	电 解 质	分 子 式	离解度 %
1. 酸			氢硫酸	H_2S	0.07
硝 酸	HNO_3	92	硼 酸	H_3BO_3	0.01
盐 酸	HCl	91	氢氰酸	HCN	0.007
氢溴酸	HBr	90	2. 碱		
氢碘酸	HI	90	苛性钾	KOH	89
硫酸	H_2SO_4	58	苛性钠	NaOH	84
草 酸	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	31	氢氧化铵	NH_4OH	1.3
磷 酸	H_3PO_4	26	3. 盐		
亚硫酸	H_2SO_3	20	1—1型	如 $\text{KCl}, \text{NaNO}_3$	86
氢氟酸	HF	15	1—2; 2—1型	如 $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{BaCl}_2$	73
酒石酸	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	13	1—3; 3—1型	如 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{AlCl}_3$	65
醋 酸	CH_3COOH	1.3			
碳 酸	H_2CO_3	0.17			

上表給出一些常見的酸、碱、盐在0.1N水溶液中的电离度, 并由数据看出电离度的数值对不同的电解质來說, 相差很大, 有

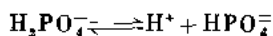
的大到92%,有的小到0.007%,阿伦尼烏斯根据电解质离解度的大小,把它們分为强的($\alpha > 30\%$),中等的($\alpha = 5 \sim 30\%$)及弱的($\alpha \leq 5\%$)三种。①强酸(HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HMnO_4 、 HBr 、 HI 等)强碱(KOH 、 NaOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等)和大部分的盐类(少数汞盐、銅盐、鉛盐和鉄盐等除外)都是强电解质,②弱酸(CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 HCN 、 H_2S 等)弱碱(NH_4OH 等)及 HgBr_2 、 HgI_2 、 CdCl_2 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 等盐,都是弱电解质。③ H_3PO_4 、 HNO_2 、 H_3AsO_4 、 HF 、 H_2SO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等都属于中等强度的电解质。

尽管我們現在仍沿用强、弱电解质的名詞,可是看法已和阿伦尼烏斯不同了;应当指出的是,强弱只是相对的,在极强和极弱之間可以有相当强的、不很强的、不很弱的、相当弱的等等,不能分得绝对清楚。

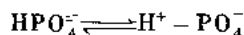
多元酸和多元碱是分级电离的,例如磷酸分子首先按下式电离。



然后是



最后



第二级电离是从 H_2PO_4^- 离子中分出磷酸分子的第2个 H^+ 离子,比一级电离困难,这是因为 H^+ 离子必須克服带2个負电荷的 HPO_4^{2-} 离子的吸引,因此二级电离的电离度比一级电离的电离度要小得多。至于三级电离的电离度当然就更小了,一般地我們只計算第一级电离度就行了。

2. 部分电离理論的局限性

阿伦尼烏斯的电离理論对弱电解质是很适合的,从弱电解质溶液的滲透压、凝固点下降等的实验值,都說明了弱电解质是部分电离的,从阿伦尼烏斯的理論来計算,所得到的值和实验值相比較也相当地符合。除此之外,电离理論还可以应用到許多其他的问题上,如在中和热是定值的问题上,溶液的反应问题上,这样就把很大一部分化学问题系統化和理論化了。这是化学史上

一件重要的大事。

在討論强电解质的問題上，由于在一般浓度时 NaCl 溶液的 i 总是小于 2， Na_2SO_4 溶液的 i 总是小于 3。阿仑尼烏斯认为，强、弱电解质惟一的區別就在于它們的离解程度上，强电解质的离解度大些，弱电解质的离解度小些，强电解质即使在最浓的溶液里还保持着很高的离解度，因此他认为强电解质在溶液中也是部分电离的。由于阿仑尼烏斯对强电解质和弱电解质作等同的看法和假設，因而产生了一系列不能解釋的現象。现代的科学已經証明，阿仑尼烏斯的部分游离学說只适用于弱电解质溶液，对于强电解质溶液來說，則有新的理論产生。

6.3 导电体的分类——两类导体

电流容易通过的物体称为导体，不容易通过的物体称为非导体，它們之間，并无絕对的界限，世界上的物质只有导电能力的大小程度不同，而没有絕对不导电的物质，所以它們的分类是相对的，一般分为二类。

1. 第一类导体——金属导体

将电流通过这类导体时，除了发热使它的温度增加外，沒有其它显著的变化，并且当温度增加时，它的导电率降低，各种金属如銅、銀、鉄等属于此类。因为金属品格上都有自由电子，在外加电场作用下，这些自由电子都会按照一定方向运动，使电流通过金属。

2. 第二类导体——电解质导体

将电流通过这类导体时，除发生热量之外，还有物质的移动、产生或消失等变化发生，所发生的变化和通过的电量成正比，温度愈高，导电能力愈强。酸、碱、盐的水溶液，熔融的盐类等都属于此类，而传递电荷的是属于其中的正負离子。

6.4 电解质溶液的导电

为了使电解质溶液能够导电，必須在溶液中插入二片金属导

体作为电极，通电时把它们和电源的两极联接起来，电流从电源进入溶液，而使两极表面发生化学变化，这个过程就是我们熟知的电解。反过来，若是先因两极附近产生了化学变化，而后产生电流的情况，就称为伏特作用。两极之中，和电源负极相接的电极称为负极（也称为阴极），和电源正极相接的称为正极（也称为阳极）。当通电时在负极（阴极）上总是起还原作用，即起吸收电子的作用；在正极上总是起氧化作用，即起放电子的作用。

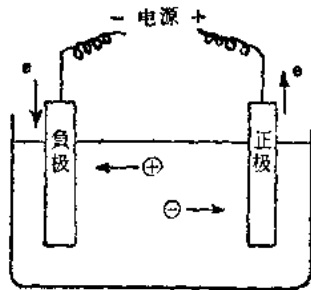
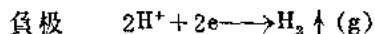


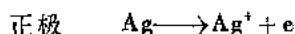
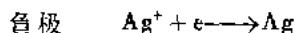
图 6.1 电解质溶液的导电

如图6.1所示。当电源和两极接通时，导电的作用立刻发生，正负离子在电场的作用下，正离子由正极向负极迁移，同时负离子也由负极向正极迁移，于是把电子由负极传递到正极。另外由于离子迁移的结果，常使电极附近电解质溶液的浓度，产生了局部变化，所以在离子迁移的同时，两极上分别产生了化学反应，至于是怎样的化学反应，这就要看电解质的性质、电极的性质和溶液的浓度等来决定了。例如：

1. 以铂作正负极时，电解食盐溶液，则负极上有氢气产生，正极上有氯气产生（钠离子失去电子后生成的金属钠，立即与水作用而生成氢离子）。



2. 以银作电极，电解硝酸银溶液，则负极不断有银析出，正极不断有银消失。



由上例可知，当电解质溶液导电时，电极附近发生的化学反

应和溶液中离子的迁移，这两个现象同时发生，下面两节，将分别对这两方面进行讨论。

6.5 法拉第电解定律

1833年法拉第由实验研究了电解现象，确立了在电解过程中所通过的电量和析出物质数量之间的关系，因而总结出有名的法拉第定律：

法拉第第一定律总结了相同的电解质溶液中，通入不同电量时的规律，而法拉第第二定律则总结了不同的电解质溶液中通入相同电量时的规律。

1. 法拉第第一定律的内容是 当电解的时候，在电极上电解出物质的多少，和通过的电量成正比；也就是和电流强度与通过电流的时间的乘积成正比。

以 M 表示电解出来的物质的量， Q 为通过的电量， I 为电流强度， t 为通过的时间，根据法拉第第一定律则有：

$$M = KQ \quad 6.6$$

$$M = KIt \quad (\because Q = It) \quad 6.7$$

式中 K 为比例常数，由 6.6 式可知当 $Q = 1$ 时有 $K = M$ ，即表示用单位电量通过电解质溶液时，所电解出来的物质的量，我们称它为电化当量 K 。更具体些说，电化当量就表示当一库仑的电量通过电解液时，所析出物质的数量（以毫克计），下面是几种物质的电化当量数值：

1 库仑或 1 安培在 1 秒内析出	1.118 毫克的银
1 库仑或 1 安培在 1 秒内析出	0.3294 毫克的铜
1 库仑或 1 安培在 1 秒内析出	0.0110 毫克的氢
1 库仑或 1 安培在 1 秒内析出	0.0880 毫克的氧
1 库仑或 1 安培在 1 秒内析出	0.338 毫克的锌
1 库仑或 1 安培在 1 秒内析出	0.304 毫克的镍

从上面可看出电化当量 K 的单位是毫克/库仑，或毫克/安培-秒。除此之外，电化当量也有用克/安培-小时表示的。所以查数