

中等专业学校教学参考用书

物理化学

下 册

原編
浙 江 化 工 学 院
北 京 化 工 学 院
辽 宁 化 工 学 院
浙 江 化 工 学 院

修訂

化学工业出版社

本书詳細地論述了关于气体、液体、固体、热力学第一定律及热化学、热力学第二定律、化学平衡、相平衡与相律、溶解度、二元系統液相=气相的平衡、非揮发性和非電解質溶質的稀溶液性質、電解質溶液的電离与电导、原電池电动势、電解与極化、胶体体系的基本概念和制备、表面現象、胶体体系的性質及其結構、憎液溶胶的聚結不穩定性和凝結、高分子化合物和流变性、乳狀液、泡沫、气溶胶、单相化学反应动力学、多相化学反应动力学、催化作用、光化学等的基本理論知識、基本定律和实例、公式及其导來式以及公式的应用、計算的举例等，都有所叙述。

本书原为中等化工技术学校各专业的試用教材，現改为中等专业学校教學参考用書，除供中等化工各专業師生作教學参考外，并可供从事化工的中級技術人員参考之用。

本书分上、下兩册出版，上册为緒論、物質状态及分子运动論、热力学基础、化学平衡与相平衡、溶液等五章。下册为电化学、胶体化学及化学动力学等三章。

本书由原杭州化工学校(現改为浙江化工学院)黃广富、蔣見深同志，北京化工学校王冠群同志，原沈阳化工学校(現改为辽宁科技大学)張国义同志等編写。又于1960年8月由浙江化工学院(原杭州化工学校)根据当时情况加以补充修訂改編。

中等专业学校教學參考用書

物理化学

下 册

浙江化工学院

北京化工学校 原編

遼宁科技大学

浙江化工学院 修訂

化学工业出版社出版 北京安定門外和平街南口

北京市书刊出版业營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

开本：850×1168毫米1/32 1961年3月第1版

印张： $\frac{9}{8}$

1961年3月第1版第1次印刷

字数：258千字

印数：1—42,000

定价：(9)1.10元

书号：15063·0744

下册目录

修订版说明	5
-------------	---

第六章 电 化 学

I. 电解质溶液的电离与电导

第一节 引言	6
第二节 稀溶液理论应用于电解质溶液时的偏差	7
第三节 法拉第定律	12
第四节 离子的迁移	14
第五节 电导及比电导	22
第六节 当量电导	22
第七节 电导的测定	26
第八节 当量电导与溶液浓度的关系	29
第九节 无限稀释时的当量电导·柯耳劳许离子独立移动定律	32
第十节 电导测定的应用	36
第十一节 强电解质理论	40
第十二节 弱电解质平衡计算	46

II. 原电池电动势

第十三节 原电池	49
第十四节 液接电位(扩散电位)	52
第十五节 可逆与不可逆电池	54
第十六节 可逆电极的分类	55
第十七节 电动势与溶液浓度的关系——涅伦斯特公式	57
第十八节 标准电极电位与电化次序、电极电位和电池电动势的符号问题	62
第十九节 各种浓度时的电极电位和电池电动势	67
第二十节 电动势与温度的关系——吉布斯-盖姆荷茨公式在电化学中的应用	69
第二十一节 常用电极	74
第二十二节 电池的分类	79
第二十三节 电池电动势的测定·标准电池	85

第二十四节	电池电动势测定的应用	87
-------	------------------	----

III. 电解与极化

第二十五节	分解电位	93
第二十六节	极化、极化电位、超电位	95
第二十七节	电解时的电极过程	104
第二十八节	去极化剂·电解还原与氧化	108
第二十九节	蓄电池及其维护	111
第三十节	金属的电化腐蚀理论及其防腐	115
第六章	习题	120

第七章 胶体化学

第一节	引言及发展简史	124
-----	---------------	-----

I. 胶体体系的基本概念和制备

第二节	胶体体系的基本性质	126
第三节	胶体体系的分类	128
第四节	胶体体系的制备	130
第五节	胶体的提净——渗析	133

II. 表面现象

第六节	表面能	134
第七节	表面张力	138
第八节	表面张力与润湿作用	142
第九节	溶液的表面效应	143
第十节	表面现象的类别	148
第十一节	吉布斯方程式	149
第十二节	固体表面的吸附作用	150
第十三节	毛细管凝結现象	155
第十四节	极性吸附	156
第十五节	吸附的本性	159
第十六节	吸附的实际应用	160

III. 胶体体系的性质及其结构

第十七节	胶体的光学性质	161
第十八节	胶体体系的动力性质	166
第十九节	胶体的电学性质	163
第二十节	胶体体系的结构	171

第二十一节	胶体体系和其他物质状态与分散体系的比较	174
-------	---------------------------	-----

IV. 憎液溶胶的聚结不稳定性 and 凝結

第二十二节	引 言	175
第二十三节	憎液溶胶的凝結作用	175
第二十四节	触变作用	180
第二十五节	硅酸的溶胶	181

V. 高分子化合物和流变法

第二十六节	引 言	183
第二十七节	高分子化合物的重要特性	184
第二十八节	盐析	189
第二十九节	软胶	190
第三十节	流变性概說	191
第三十一节	物质的各种粘度	191
第三十二节	结构粘度	194
第三十三节	高聚物的分子量测定	195

II. 乳状液、泡沫、气溶胶

第三十四节	乳状液	199
第三十五节	泡 沫	201
第三十六节	气溶胶	202
第七章	习題	204

第八章 化学动力学

第一节	引 言	207
-----	-----------	-----

I. 单相化学反应动力学

第二节	化学反应速度的测定及化学反应速度的表示方法	208
第三节	化学反应速度常数或化学反应比速	212
第四节	一级反应	213
第五节	二级反应	217
第六节	反应级数的测定	223
第七节	反应机理	229
第八节	复杂反应	230
第九节	反应速度与温度的关系	233
第十节	活化能和反应热的关系	236
第十一节	气体反应的碰撞理論——双分子反应	241

第十二节	绝对反应速度理论	243
第十三节	反应速度与反应物性质之间的关系	246
第十四节	溶液中的反应及溶剂对反应速度的影响	248
第十五节	链锁反应	250
第十六节	爆炸界限	253
第十七节	超声波和化学反应的关系	254
第十八节	放电化学	254

II. 多相化学反应动力学

第十九节	引言	255
第二十节	新相的生成	255
第二十一节	新相生成过程的动力学	257
第二十二节	固体和液体界面进行的反应速度理论——扩散理论(费克定律)	258
第二十三节	固体和气体界面进行的反应速度理论——兰格茂尔多相反应理论	263

III. 催化作用

第二十四节	催化作用在化学工业中的应用	266
第二十五节	催化作用的基本特征	269
第二十六节	催化作用的理论	273

IV. 光化学

第二十七节	光化反应的意义	281
第二十八节	光的吸收	282
第二十九节	爱因斯坦的光化当量定律	283
第三十节	感光作用	285
第三十一节	光化平衡	286
第三十二节	光	287
第三十三节	几种常用的光能反应	288
第八章	习题	289

修訂版說明

原中专物理化学教科书（試用本）下冊自出版以來，經過二年時間的試用，發現存在有一定的問題。故現在加以修訂，改為中等專業學校教學參考用書“物理化學”。

隨著技術革新與技術革命運動的深入開展，出現了文化革命的新高潮，我們經過毛主席著作的學習，參加了教學改革與技術革新運動，感覺到在這種新形勢面前，原試用本已不能滿足要求。在接受化工出版社委託此修訂本時，經過幾次研討，確定修訂原則是：更好地聯繫生產實際；反映新的科學成就；適當照顧學生負擔；適當提高程度。由於我們水平有限，時間倉卒，在修訂中也許還不能很好做到上述原則的要求，並且還可能存在一定的缺點甚至錯誤，希望各兄弟學校在參考過程中向我們提出寶貴意見。

浙江化工學院物理化學教研組

1960年8月

第六章 电 化 学

Ⅰ. 电解质溶液的电离与电导

第一节 引 言

电化学的主要任务是研究电能转变为化学能(电解)和化学能转变为电能(化学电池)的两个过程所遵循的规律;及其两种过程的互变条件,这些能量的转变是通过电解质溶液(或熔融体)而实现的。在1801年就有俄国学者拜特劳夫进行了水及其他溶液电解的研究。他同时也是从氧化物电解制取到金属的第一个人。

1805年格劳古斯研究了溶液的导电理论,解释了酸碱导电的机理是离子和水分子间的质子交换,他同时建立了离解的概念,为以后的阿累尼乌斯电离学说打下一定的基础。阿累尼乌斯的电离学说对电化学的发展也起了一定作用。德拜-赫格尔在对强电解质溶液研究方面,作了巨大的贡献。伏特在1792年第一个发现了化学电池(伏特电池)。在原电池研究方面涅伦斯特提出了有名的可逆电池电势计算公式(涅伦斯特方程式),柯耳劳许在溶液的电导方面也做出了很大的成绩。

电化学在工业中的应用首先是布索格和格鲁考夫提出的,1879年他们用以制氯和碱的电解槽,已有现在隔膜式制碱电解槽的特点。

1837年耶考比发现了电化学的第一个应用电镀法。近年来电化学是以电极过程理论的发展及电化学广泛的应用为特征的,苏联弗鲁姆金院士对电极过程的近代理论作出了极大的贡献。

电解过程在化工、冶金、电镀工艺、金属加工工艺等方面都被广泛的应用着,化学电源随其科技及工业的高度发展也正在获得与日俱增的巨大意义,特别近来苏联所放出的人造卫星上都广泛的应用了高能电池,电化分析也正在分析化学中日益广泛的被应用着,在防腐等工作方面也正在发展中。

我国在解放以前电化工业极端落后，因而电化学的研究工作不可能发展，解放以后随着社会主义建设的高速度发展，电化工业也相应发展起来，十年来在党的正确领导下，由于电化工业发展而带来了不少有关电化学问题，因而也进行了不少的电化学研究工作，而且取得了一定的成绩。

在电极反应理论方面，对阳极用铂金属氧化成过硫酸($S_2O_8^{2-}$)离子的机构有了一定的成绩，证实了 $S_2O_8^{2-}$ 是由 HSO_4^- 或 SO_4^{2-} 直接放电所形成的。在防腐蚀方面，我国电化工作者找出并表明了苯甲酸钠以及苯甲酸三醇胺的缓蚀作用，并研究了一系列的磷酸盐的缓蚀作用。在电镀工业方面，用锡代替了我国缺乏的镉且找出了适当的条件和镀锡液，在这次技术革新和技术革命的洪流中，对电解制备烧碱也进行了一系列的革新，使生产提高。在原电池方面也开始进行了不少研究工作，如对燃料电池、银锌电池、锌汞等高能电池都进行了一定的研究。我国是地大物博的国家，电能之来源丰富，我们相信，在党的领导下，不久将来，祖国的电化事业一定能赶上世界先进水平。

第二节 稀溶液理论应用于电解质溶液时的偏差

虽然稀溶液理论已经被很多实验结果从各方面证实了，但是进一步的研究发现它对于某一类溶液(后来被称为电解质溶液)却发生偏差。这些偏差通常表现在蒸气压下降，沸点上升，冰点下降；以及渗透压值都比根据上一章中(上册)关于这些性质的相应方程式所计算出来的数值为大。为了使那些方程式也能应用于电解质溶液，范特荷夫建议在它所作出的渗透压定律中引入一个校正系数*i*(称为等渗系数或称范特荷夫系数)使采取下列形式

$$\pi' = i c R T \dots\dots\dots (6-1)$$

正常的渗透压定律是 $\pi = c R T$ ，所以*i*表示电解质溶液的实验渗透压比根据正常渗透压定律计算出来的理论渗透压所大的倍数。

即

$$i = \frac{\pi'}{\pi} \dots\dots\dots (6-2)$$

同时，不論根据渗透压值，或蒸气压下降，沸点上升，冰点下降这些不同的方法来测定，同一物质同一浓度的电解质溶液， i 的数值是相同的，与实验方法无关(见表6-1)。

$$\text{即 } i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'_b}{\Delta T_b} = \frac{\Delta T'_f}{\Delta T_f} \dots \dots \dots (6-3)$$

不同物质溶液的等渗系数 i 值

表 6-1

物 质	每分子中 的离子数	克 分 子 浓 度	由渗透压 求出的 i	由冰点温 度求出的 i	由蒸气压 求出的 i	由电导求 出的 i
蔗 糖 (不溶解)	0	0.3	1.0000	1.0	—	1.0000
KCl	2	0.14	1.81	1.93	1.88	1.86
LiCl	2	0.13	1.92	1.94	—	1.84
NH ₄ Cl	2	0.1	—	1.86	1.81	—
NaNO ₃	2	0.1	—	1.83	1.81	—
MgSO ₄	2	0.38	1.23	1.20	—	1.35
Ca(NO ₃) ₂	3	0.18	2.48	2.47	—	2.46
SrCl ₂	3	0.18	2.69	2.52	—	2.51
K ₃ Fe(CN) ₆	5	0.05	—	3.54	—	—

同一物质的等渗系数 i 值随溶液浓度的减小而增大，当浓度趋近于无限稀释时， i 趋近于整数 2、3、4 等值。

KIO₃ 等的 i 值趋近于 2，Pb(NO₃)₂ 等的 i 值趋近于 3，K₃Fe(CN)₆ 等的 i 值趋近于 4。(见表6-2)

范特荷夫虽然引用了等渗系数 i 值来校正这一类溶液不服从稀溶液理论的反常现象，但是对所有这些现象的原因，他并没有作出任何解释。阿累尼乌斯电离学说才对上述这些实验事实提供了解释。

电离学说的推论及对电解质溶液性质的解释：

1. 电解质溶液的反常性质(过大的渗透压值，蒸气压下降，沸点上升，冰点下降)，可以这样解释：所有上述这些性质都与溶液单位体积内的质点数有关；而在电解质溶液中，由于分子离解成离子，总的质点数增加，所以，上述这些性质的数值亦增加，故 $i > 1$ 。对于二元电解质(一个分子中有两个离子)来说，溶液在无限稀释时， $\alpha=1$ ，故质点总数比假设不溶解而仍以分子存在的质点数

等渗系数 i 值与溶液浓度的关系

表 6—2

物 質	每分子中 的离子数	重 量 克 分 子 浓 度		
		0.1	0.05	0.01
KIO ₃	2	1.77	1.83	1.91
KNO ₃	2	1.78	1.84	1.90
KClO ₃	2	1.80	1.85	1.91
KBrO ₃	2	1.81	1.85	1.92
NaNO ₃	2	1.83	1.85	1.90
KCl	2	1.86	1.89	1.94
NH ₄ Cl	2	1.86	1.89	1.93
KOH	2	1.87	1.93	1.98
NaCl	2	1.88	1.89	1.94
LiCl	2	1.90	1.91	1.94
HNO ₃	2	1.90	1.91	1.96
HCl	2	1.92	1.93	1.98
CdCl ₂	3	2.21	2.38	2.58
H ₂ SO ₄	3	2.22	2.32	2.58
Pb(NO ₃) ₂	3	2.30	2.45	2.70
BaCl ₂	3	2.58	2.64	2.76
K ₃ Fe(CN) ₆	4	—	—	3.60

多一倍，因此，等渗系数 i 应等于 2，对 1—2 型或 2—1 型电解质（一克分子中有三克分子离子）来说，全部解离后的质点数是假定不解离时的三倍故 $i=3$ ，同理对 1—3 型电解质（一克分子有四克分子离子），则为四倍。故 $i=4$ 。

等渗系数 i 值既然与溶液中离子的质点数有关，也就是与离解度有关，因此可以从测定溶液的等渗系数 i 来计算 α 。假设溶液中有 m 个电解质分子，其离解度为 α ，每个分子离解为 n 个离子，则离子的数目为 man ，而未离解分子的数目为 $m(1-\alpha)$ ，质点总数就等于 $man + m(1-\alpha)$ ，等渗系数 i 应等于溶液中实在的质点总数与假设没有离解作用时的质点数之比，因此

$$i = \frac{man + m(1-\alpha)}{m}$$

$$\therefore \alpha = \frac{i-1}{n-1} \dots \dots \dots (6-4)$$

由上式可见，为了求出 α ，必须先测定 i 值，而这可以借冰点下降等等方法实验测定之。

例1. 1000克水中含8克NaOH的溶液，在 -0.677°C 时凝固，求此溶液中NaOH的离解度

$$\text{解：} \quad \Delta T_i = K_f \cdot m = \frac{1.86 \times 8}{40} = 0.372^{\circ}\text{C}$$

冰点下降的理论值为 0.372°C ，而实验值却为 0.677°C ，

$$\text{所以 } i = \frac{0.677}{0.372} = 1.82$$

根据式(6-4)可以从 i 值求出 α 。

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

例2. 500克水中含2克分子 CaCl_2 的溶液，如已知此溶液中 CaCl_2 离解度为30%，求此溶液的沸点。

解：此溶液中1000克水含4克分子 CaCl_2 ； $m=4$

$$\Delta T_b = K_b m = 0.52 \times 4 = 2.08$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad 0.3 = \frac{i-1}{3-1}, \quad i = 1.6$$

$$i = \frac{\Delta T'_b}{\Delta T_b}, \quad 1.6 = \frac{\Delta T'_b}{2.08}, \quad \Delta T'_b = 3.33^{\circ}\text{C}$$

2. 电离理论还可以解释许多稀溶液的性质——电解质溶液的性质是相应各离子性质的总和。

例如，KCl溶液并不具有固体KCl的性质，而是 K^+ 和 Cl^- 性质的总和，任何钾盐溶液和任何氯化物溶液均具有此性质。同样，酸的水溶液的性质实际上是 H^+ 的性质。碱的水溶液的性质则是 OH^- 的性质。

又如：一当量的强酸与强碱的中和热等于13.6仟卡为一常数，与酸或碱的种类无关。

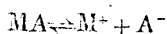
又如：无限稀释时溶液的当量电导等于各离子的当量电导的总和(见本章第九节)。

又如：通常的电解质大多数只有一种离子是有颜色的，故溶液

的颜色只与这种离子有关。例如 Cu^{++} 离子的特有蓝色决定了这种金属的许多盐类都带有蓝色。在有二种有色离子存在时溶液的颜色是两种颜色之混合。

定性分析常利用这种性质初步来决定样品中含有的物质，如一样品溶液是红色，则其中可能有 Co^{++} ；如有橙色，可能有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ；有时也利用此性质来检定某种离子，如用铋酸钠来氧化锰盐，使成特有的紫色，来检定 Mn^{++} 存在与否。

3. 电离理论最主要的内容是部分离解与离解平衡，所以，它的量的表示式是以奥斯特华德稀释定律（1888）为基础的。奥斯特华德是第一个人把质量作用定律应用在离子平衡上。



$$K = \frac{C_{\text{M}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{MA}}}$$

如果当溶液浓度为 C 时，离解度为 α ，则

$$C_{\text{M}^+} = C_{\text{A}^-} = \alpha \cdot C, C_{\text{MA}} = (1 - \alpha)C$$

$$\text{代入上式即得 } K = \frac{(\alpha \cdot C)(\alpha \cdot C)}{(1 - \alpha)C}$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C \dots\dots\dots (6-5)$$

式（6-5）称为奥斯特华德稀释定律。K 称为离解常数。此定律表示：离解常数在一定温度，一定溶剂中是一个定值，与浓度无关。但是进一步的研究指出（见第十一节）此定律只适用于弱电解质。

对于很弱的电解质来说， α 很小很小，故上式可简化为

$$K = C\alpha^2$$

即

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

通过此式也可求得弱电解质各浓度下的离解度 α 值。

阿累尼乌斯电离学说是古典的电离理论，它虽然正确地叙述了和解释了大部分现象，但是它的缺点在于：

（1）没有考虑到溶质和溶剂的相互作用，也就是说忽略了离

子的溶剂化作用，限制了該理論对浓溶液的应用；因为在浓溶液中，溶质与溶剂的作用表现得特别显著。

(2) 沒有考虑到溶质粒子間的相互作用，也就是說把溶液看成为理想系統，使得該理論不能应用于强电解质，因为在强电解质溶液中，离子互吸作用不能忽視。

第三节 法拉第定律

既然电能可以变成化学能，当电流通过电解质溶液时，在两极发生化学反应，有物质的溶解或析出；那末，通过的电量与溶解或析出的物质数量之間必然存在着一个定量关系。法拉第首先研究了这問題，并且确立了电解定量定律(1834)，称为法拉第定律。

1. 在电极上析出或溶解的物质的量，与通过电解质溶液的电量成正比。

2. 用相同的电量通过各种不同的电解质溶液时，所析出或溶解的物质有相同的当量值。例如：若通过一定的电量时能析出1克 H_2 ，则同样的电量必定能够析出8克 O_2 ，35.5克 Cl_2 ，31.8克 Cu ，27.9克 Fe 或 107.88克 Ag 。

从实验結果，法拉第指出：要析出或溶解1克当量(用 E 表示)的任何物质，总是需要96500庫仑的电量，这些电量称为1法拉第，用 F 表示之。1法拉第(F) = 96500 庫仑，相反地，当通过1庫仑

电量时，则所析出或溶解物质的重量应等于 $\frac{E}{96500}$ ，这些重量称为

物质的电化当量。用 ϵ 表示之， $\epsilon = \frac{E}{96500}$ 。几种重要元素的电化当量列表于下(见表6-3)。

由于1庫仑 = 1 安培·秒，所以法拉第定律可以下式表示之：

$$g = \frac{E}{96500} \times It = \epsilon It \dots\dots\dots (6-6)$$

式中 E ——物质的当量；

I ——安培；

t ——秒；

各种物质的电化当量

表 6-3

离 子	当量E (克)	电 化 当 量 $e = \frac{E}{96500}$ (克/摩)	离 子	当量E (克)	电 化 当 量 $e = \frac{E}{96500}$ (克/摩)
$\frac{1}{2}\text{Au}^{+++}$	56.73	0.0006808	$\frac{1}{2}\text{Ni}^{++}$	29.34	0.0003039
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$	31.80	0.0003293	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{++}$	103.55	0.0010730
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{++}$	27.92	0.0002892	$\frac{1}{2}\text{Sn}^{++}$	59.40	0.0006163
H^{+}	1.008	0.0001044	$\frac{1}{2}\text{Zn}^{++}$	32.65	0.0003336
Ag^{+}	107.88	0.0011175	Na^{+}	23.00	0.0002383

g ——析出或溶解的物质的重量。

用式 (6-6) 计算电解问题甚为便利。

例3. 当强度为20安培的电流通过 PbCl_2 溶液30分钟，试计算电解所析出的Pb的重量。

解:
$$E_{\text{pb}} = \frac{207.2}{2} = 103.6 \text{ 克}$$

$$g_{\text{pb}} = \frac{E}{96500} \times It = \frac{103.6}{96500} \times 20 \times (30 \times 60) = 38.64 \text{ 克}$$

法拉第定律是自然科学中最准确的定律之一。实验证明：温度、压力、溶液浓度、以及溶剂种类对此定律的准确性均无影响（发生第二反应时除外），在近代关于电解机理的概念确立以后，法拉第定律的准确性可以很清楚地从电子变化过程得到说明：电解实际上就相当于电极和周围离子间的电子转移过程。在电极反应中，每一个离子都交出或取得一定数目的电子，此数目就是通过总电量。因为每1克原子的任何元素都含有相同数目的原子 ($N = 6.02 \times 10^{23}$)，但各元素的原子价(z)不同，所以每1克当量的任何元素应含有原子 $\frac{6.02 \times 10^{23}}{z}$ 。同时，因为每一个电子所带电荷相同

($e = 1.602 \times 10^{-19}$ 库仑)，而每一个离子由于价数不同，所以当一离子失去或获得电子变为中性原子时，所传递的电量应等于 $1.602 \times 10^{-19} \times z$ 。由此可见，每1克当量的任何元素在电极上溶解或析出时，即由中性原子变离子，或由离子变中性原子时，所传递的电

量应为:

$$F = \left(\frac{6.02 \times 10^{23}}{z} \text{ 离子/克当量} \right) \times (1.602 \times 10^{-19} \times z \text{ 库仑/离子})$$

$$= 6.02 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96496 = 96500 \text{ 库仑/克当量}$$

在电解工艺中法拉第定律广泛的应用着, 如当计算电流效率时就用到此定律。

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}}$$

除此之外, 法拉第定律也直接用在电量计上, 其原理是利用析出物质的量, 来算出所通过的电量, 目前常用的电量计就是铜电量计、碘电量计及氯气体电量计。

例4. 有一 10×10 厘米² 的金属片, 需要在两面都镀一层 0.005 毫米厚的镍, 溶液中镍为二价离子, 已知镍的密度为 8.9 克/厘米³, 且假设在过程中镍能够均匀的分布在金属片的表面上, 电流效率为 96.0%, 求要得到上述厚度镍时, 以强度为 2.0 安培的电流需要多少时间?

解: 金属片之总面积为 $10 \times 10 \times 2 = 200$ 厘米², 故所镀上去的镍其容积等于 $200 \times 0.005 = 1.0$ 厘米³, 其重量为 8.9 克, 今知镍的原子量为 58.69, 所以 8.9 克就相当于 0.303 克当量的镍, 故所需理论电量为 $0.303 \times 96500 = 29239.5$ 库仑, 因电流效率为 96%, 故实际所需要的电量为 $29239.5 \times \frac{100}{96} = 30457.8$ 库仑。故所需要的时间为,

$$\frac{30457.8}{2.0} = 15228 \text{ 秒} = 4 \text{ 时} 14 \text{ 分}$$

第四节 离子的迁移

我们知道, 当电流通过电解质溶液时, 有两个现象同时发生, 除电极上的化学变化外, 还有溶液中离子的迁移。

离子绝对速度:

当电解质溶液没有受到外界电场作用时, 由于热运动离子的迁

移是没有秩序的。但在有电流通过时，离子虽然在基本上仍作无秩序的迁移，但向两极移动的方向却显得特别突出。离子迁移速度与离子所带电荷及电位梯度成正比，

$$V = K \cdot q \cdot \frac{dE}{dL}$$

式中 $\frac{dE}{dL}$ 叫电位梯度

q ——离子所带电荷；

K ——比例常数。

由于对某一种离子来说，所带电荷为一定值，因此可以与比例常数 K 合并而得另一常数 u 。

$$V = u \cdot \frac{dE}{dL}$$

$\frac{dE}{dL}$ 称为电位梯度，当其值为 1 伏特/厘米时， $V = u$ ， u 称为离子绝对速度，它的定义是当电位梯度为 1 伏特/厘米时离子的迁移速度。由于 $\frac{dE}{dL}$ 的单位是伏特/厘米，而 V 的单位是厘米/秒，所以 u 的单位应是 $\frac{\text{厘米/秒}}{\text{伏特/厘米}}$ ，简化得到厘米²/伏特·秒。各种离子的绝对速度列表于下：

25°C 无限稀释时不同离子的绝对速度(厘米²/伏特·秒) 表 6—4

离 子	$u \times 10^5$	离 子	$u \times 10^5$	离 子	$u \times 10^5$
Li^+	40.1	Cl^-	79.0	Ca^{++}	61.6
Na^+	52.0	Br^-	81.2	Ba^{++}	66.0
K^+	76.2	I^-	79.6	SO_4^{--}	82.7
H^+	363	OH^-	205	NO_3^-	74.0

由表 6—4 可以看出一般离子的绝对速度均很小，约在 0.0005 厘米²/伏特·秒左右，但 H^+ 和 OH^- 离子的绝对速度却比一般离子为大。这现象可以这样解释： H^+ （或 OH^- ）和邻近的水分子结合，置换出水分子中的另一个 H^+ （或 OH^- ），这种置换作用连锁进行，因此 H^+ （或