

286389

中等专业学校试用教科书

物理化学

下册

(修订二版)

烏溪江化工学院

北京化工学校 原編

辽宁科技大学

北京化工学校等 修訂



中国工业出版社

21-2

中等专业学校试用教科书



物 理 化 学

下 册

(修订二版)

烏溪江化工学院

北京化工学校 原編

辽宁科技大学

北京化工学校等 修訂

中国工业出版社

本書分上、下兩冊出版：上冊包括緒論、物態、熱力學基礎、化學平衡與相平衡、溶液等章；下冊為電化學、表面現象與吸附作用、化學動力學、膠體化學等章。

修訂後的物理化學，在大的單元和每個單元的基本內容上都較完整，同時編排上也照顧到使用時有一定靈活的要求。基礎理論、公式推演及應用方面適應中專特點和教學要求。在理論聯繫實際和科學技術新的發展方面有所加強和補充。

本書可用作中等專業學校化工類及與化工相近類各專業的教科書，也可供化工方面中級技術人員參考之用。

本書由原杭州化工學校（現烏溪江化工學院）黃廣富、蔣見深同志，北京化工學校王冠羣、莊宏鑫同志，原沈陽化工學校（現遼寧科技大學）張國義等同志編寫。這次由北京化工學校、烏溪江化工學院、北京有機化工學校、津滄化工學校、吉林化工學院及上海食品工業學校於1961年4月加以修訂改編。

物 理 化 學

下 冊

烏溪江化工學院 北京化工學校 遼寧科技大學 原編
北京化工學校等 修訂

中國工業出版社出版（北京佟麟閣路丙10號）

（北京市書刊出版事業許可証出字第110號）

北京市印刷一廠印刷

新華書店科技發行所發行·各地新華書店經售

開本 787×1092 1/16·印張 12 $\frac{1}{2}$ ·字數 297,000

1959年9月化學工業出版社北京第一版

1961年8月北京新一版·1961年8月北京第一次印刷

印數 0001—15,033·定價（9—4）1.20 元

統一書號：15165·194（化工-12）

修訂說明

本書是原烏溪江化工學院、北京化工學校與遼寧科技大學合編的“物理化學”一書的修訂本。

本書自1958年出版以來，於1960年進行過一次修訂。但該次修訂由於時限較緊，為滿足當時教學需要，沒有對全書做較大的更動。隨着教育革命和技術革命與技術革新運動的深入開展，以及各校在教學實踐中貫徹黨的教育方針，對本課程的教學積累了豐富的資料，使進一步充實和提高本書的內容具備了條件。為此，化工部組織了北京化工學校等校就本書做再一次的修訂。

在這次修訂中，緒論部分進一步加強了歷史唯物主義觀點的教育，描述了本門科學的發展與生產力發展的關係，以及社會主義制度為科學的發展提供了無限寬廣的道路。熱力學第二定律部分較前加強了對“熱死論”的批判。熵的概念除在卡諾循環的基礎上論述外，還充實了熵和熱力學几率的關係，以加強學生對這個函數意義的了解。

化學平衡部分此次除在內容安排上有些變動外，還增加了对高壓下氣相反應和濃溶液中反應平衡問題的討論，以及運用熱力學方法對化學反應進行綜合分析的內容，以使教學與生產實踐進一步緊密聯繫，並提高學生對熱力學方法綜合運用的能力。

電化學一章關於原電池部分，在此次修訂中經與有關課程商定，一致採用了還原電位，並以“電極電位”一詞專用於還原電位，以盡量避免教學中氧化電位與還原電位的糾纏給學生學習所帶來的困難。

結合技術革命與技術革新運動發展的需要，在“化學動力學”一章中，增加了流動體系反應動力學的基本內容。

書中其他部分變動不大，有些內容或因繁瑣重複，或因超出中學教學要求，在修訂中已予精簡和刪節。此外，加強了基礎理論及其與生產實踐的聯繫，內容有所更新。同時，修訂本的選材面比較廣泛，照顧到更多類型專業通用的要求，在單元組合和內容編排上為一定的靈活運用留有余地。

由於時間比較倉促，修訂中徵求意見也不夠廣泛，加之全書審訂工作也做得不夠細致，書中的缺點和錯誤難免存在。同時，本書的選材還不夠精練，篇幅較多。理論聯繫實際，進一步配合我國社會主義建設發展的需要，還是今後繼續努力和不斷提高教材質量的一個重要方向。希望各校師生在使用過程中，不斷對本書提出寶貴意見，以便再版時修訂。

目 录

修訂說明	1	第二十四节 極化、極化电压、超电压.....	58
第五章 电 化 学.....	5	第二十五节 电解时的电极过程.....	63
I. 电解质溶液的电导	5	第二十六节 去極化剂·电解还原与氧 化.....	66
第一节 引言.....	5	第二十七节 蓄电池及其维护.....	67
第二节 法拉第定律.....	6	第二十八节 金属的电化腐蚀理論及其防 腐.....	70
第三节 离子的迁移.....	7	習 題.....	73
第四节 电导及比电导.....	12	第六章 表面现象与吸附作用.....	77
第五节 当量电导.....	12	第一节 物質的表面特性.....	77
第六节 电导的测定.....	14	第二节 表面張力.....	78
第七节 当量电导与溶液濃度的关 系.....	16	第三节 表面張力与潤湿作用.....	81
第八节 无限稀釋时的当量电导· 柯耳劳許离子独立移动 定律.....	18	第四节 溶液的表面效应.....	82
第九节 电导测定的应用.....	22	第五节 表面現象的类别.....	85
第十节 强电解质理論.....	24	第六节 吉布斯方程式.....	86
II. 原电池电动势	28	第七节 固体表面的吸附作用.....	87
第十一节 原电池.....	28	第八节 毛細管凝結現象.....	90
第十二节 液接电位(扩散电位).....	30	第九节 極性吸附.....	91
第十三节 可逆与不可逆电池.....	31	第十节 吸附的本性.....	93
第十四节 可逆电极的分类.....	32	第十一节 吸附的实际应用.....	94
第十五节 电动势与溶液濃度的关系—— 涅倫斯特公式.....	33	習 題.....	94
第十六节 标准电极电位与电化序、电 极电位和电池电动势的符 号問題.....	37	第七章 化学动力学	96
第十七节 各种濃度时的电极电位和电 池电动势.....	39	第一节 引言.....	96
第十八节 电动势与溫度的关系——吉 布斯-盖姆荷茨公式在电 化学中的应用.....	40	I. 單相化学反应动力学	97
第十九节 常用电极.....	44	第二节 化学反应速度的测定及化学 反应速度的表示方法.....	97
第二十节 电池的分类.....	47	第三节 化学反应速度常数.....	99
第二十一节 电池电动势的测定·标准电 池.....	51	第四节 一級反应.....	100
第二十二节 电池电动势测定的应用.....	53	第五节 二級反应.....	103
III. 电解与極化.....	56	第六节 反应級数的测定.....	105
第二十三节 分解电压.....	56	第七节 反应机理.....	110
		第八节 复杂反应.....	111
		第九节 反应速度与溫度的关系.....	114
		第十节 活化能和反应热的关系.....	115
		第十一节 气体反应的碰撞理論—— 双分子反应.....	119
		第十二节 反应速度与反应物性質之間 的关系.....	120
		第十三节 溶液中的反应及溶剂对反应	

速度的影响	122	第三十六节 光化当量定律	155
第十四节 鏈鎖反应	123	第三十七节 感光作用	157
第十五节 爆炸界限	125	第三十八节 光化平衡	157
第十六节 超声波的化学作用	126	第三十九节 冷光	158
第十七节 放电化学	126	第四十节 几种常用的光能反应	158
II. 多相化学反应动力学	127	習 題	159
第十八节 引言	127	第八章 膠体化学	163
第十九节 新相的生成	127	第一节 引言及發展簡史	163
第二十节 新相生成过程的动力学	128	I. 膠体体系的基本概念和制备	164
第二十一节 固体和液体界面进行的反应		第二节 膠体体系的基本性質	164
速度理論——扩散理論	129	第三节 膠体体系的分类	166
第二十二节 固体和气体界面进行的反应		第四节 膠体体系的制备	167
速度理論——蘭格茂尔多		第五节 膠体的提淨——渗析	169
相反反应理論	132	II. 膠体体系的性質及其結構	170
III. 催化作用	134	第六节 膠体的光学性質	170
第二十三节 催化作用在化学工業中的应		第七节 膠体体系的动力性質	173
用	134	第八节 膠体的电学性質	174
第二十四节 催化作用的基本特征	136	第九节 膠体体系的結構	176
第二十五节 催化作用的理論	139	III. 憎液溶膠的聚結不穩定性和凝結	178
IV. 流动系統中化学反应动力学	143	第十节 引言	178
第二十六节 引言	143	第十一节 憎液溶膠的凝結作用	178
第二十七节 流动体系反应动力学的基本		第十二节 触变作用	181
方程式	144	第十三节 硅酸的溶膠	182
第二十八节 空間速度和停留時間	144	IV. 高分子化合物和流变性	184
第二十九节 反应速度	145	第十四节 引言	184
第三十节 关于計算停留時間的例子	146	第十五节 高分子化合物的重要特性	184
第三十一节 关于計算流动体系的反应		第十六节 鹽析	187
速度及反应速度常数的		第十七节 軟膠	188
例子	147	第十八节 流变性概說	189
第三十二节 从实验数据求出反应速度方		第十九节 物質的各种粘度	189
程式	149	第二十节 結構粘度	190
第三十三节 根据生产所定的条件, 从反		第二十一节 高聚物分子量的測定	192
应速度方程式計算反应器		V. 乳狀液、泡沫、气溶膠	194
的体积	152	第二十二节 乳狀液	194
V. 光化学	154	第二十三节 泡沫	195
第三十四节 光化反应的意义	154	第二十四节 气溶膠	196
第三十五节 光的吸收	154	習 題	197

第五章 电 化 学

I. 电解质溶液的电导

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铸法。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，十多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（ $S_2O_8^{2-}$ ）离子的机理有了一定的成绩，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，用镱代替了我国缺乏的镍且找出了适当的条件和镀液，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，不久的将来，祖国的电化事业一定能赶上世界先进水平。

第二节 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间必然存在着一个定量关系。法拉第首先研究了这问题，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 。

从实验结果，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库仑的电量，这些电量称为1法拉第，用 F 表示之。 $1 \text{ 法拉第 } (F) = 96500 \text{ 库仑}$ ，相反地，当通过1库仑电量时，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5-1）。

各种物质的电化当量

表 5-1

离子	当量 E (克)	电化当量 $\epsilon = \frac{E}{96500}$ (克/库)	离子	当量 E (克)	电化当量 $\epsilon = \frac{E}{96500}$ (克/库)
$\frac{1}{2} Au^{+++}$	56.73	0.0006808	$\frac{1}{2} Ni^{++}$	29.34	0.0003039
$\frac{1}{2} Cu^{++}$	31.80	0.0003293	$\frac{1}{2} Pb^{++}$	103.55	0.0010730
$\frac{1}{2} Fe^{++}$	27.92	0.0002892	$\frac{1}{2} Sn^{++}$	59.40	0.0006163
H^+	1.008	0.0001044	$\frac{1}{2} Zn^{++}$	32.65	0.0003386
Ag^+	107.88	0.0011175	Na^+	23.00	0.0002383

由于1库仑=1安培·秒，所以法拉第定律可以下式表示之：

$$g = \frac{E}{96500} \times It = \epsilon It \quad (5-1)$$

式中 E ——物质的当量；

I ——安培；

t ——秒；

g ——析出或溶解的物质的重量。

用式(5-1)计算电解问题甚为便利。

例1. 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：

$$E_{Pb} = \frac{207.2}{2} = 103.6 \text{ 克}$$

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

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。

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银电量计、碘电量计及氯气体电量计。

例2. 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：

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

第三节 离子的迁移

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，

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

$$\frac{dE}{dL} \text{ 叫电位梯度}$$

式中：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。

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

当 $\frac{dE}{dL}$ 的值为 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，

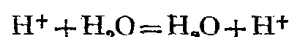
所以 u 的单位应是 $\frac{\text{厘米/秒}}{\text{伏特/厘米}}$ ，简化得到厘米²/伏特·秒。各种离子的绝对速度列表于下：

25°C 無限稀釋時不同離子的絕對速度(厘米²/伏特·秒)

表 5-2

離子	$u \times 10^5$	離子	$u \times 10^5$	離子	$u \times 10^5$
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 5-2 可以看出一般離子的絕對速度均很小，約在 0.0005 厘米²/伏特·秒左右，但 H⁺ 和 OH⁻ 離子的絕對速度却比一般離子為大。這現象可以這樣解釋：H⁺（或 OH⁻）和鄰近的水分子結合，置換出水分子中的另一個 H⁺（或 OH⁻），這種置換作用連鎖進行，因此 H⁺（或 OH⁻）在水溶液中的遷移，實際上是通過從一個水分子到另一個水分子依次生成並破壞氫鍵的方式來完成的，故速度較快，其過程可以用下列方程式表示之。



離子遷移現象與法拉第定律 從表 5-2 可以看出不同的離子具有不同的絕對速度，所以當電流通過任何電解質溶液時，陰陽離子向兩極遷移的速度必定不同。但是根據法拉第定律，電解時在兩極上放電的陰陽離子卻具有相同的當量值。（通過 1 F 電量時，在陽極上析出 1 當量的物質，在陰極上也析出 1 當量的物質）這問題應該如何解釋呢？我們可以用圖解方法說明之（圖 5-1）。

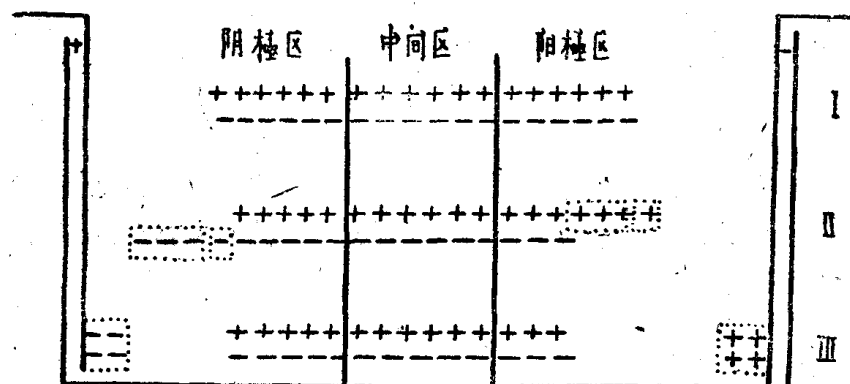


圖 5-1 電解時離子的遷移現象

為了簡單起見，假設電極為不活潑性材料所構成，所以，在電極上發生化學變化的是電解質溶液，而不是電極材料。同時，為了說明上的方便，我們可以設想將溶液分為三個區域：陽極區，陰極區，和中間區。

先假設電解質為 1-1 型的，則在電解開始前，各個區域內陰陽離子的數目相等，因此它們所帶的正負電荷數目也相等，如圖中 I 所示。如果陰離子速度為陽離子的三倍， $u_- = 3u_+$ ，則通電後每三個陰離子移向陽極，而一個陽離子移向陰極。在陽極區，由於陰離子的遷入而多出三個未成對的陰離子；同時，由於陽離子的遷出而相對地留下一個未成對的陰離子。所以未成對的陰離子數目共有四個也，就是說過剩四個負電荷（假設一價離子）。同樣情況在陰極區，由於陽離子的遷入而多出一個未成對的陽離子，同時由於陰離子的遷出而相對地留下三個未成對的陽離子。所以，未成對的陽離子數目也是共有四個，即過剩四個正電荷（假設一價離子）。至於在中間區，因為遷出與遷入相等，等於走廊一

样，沒有变化，如圖中Ⅱ所示。電解質溶液對外是保持電性中和的，所以陽極區未成對的陰離子與陰極區未成對的陽離子必定在兩極上進行放電，使整個溶液仍維持電中性。由於陽極區與陰極區未成對的離子數目相等，所帶電荷亦相等（假設一價離子），所以在兩極上放電的電荷數目必定相等。我們可以設想在陽極上陰離子放電的电子通過外電路後，達到陰極上去中和在陰極上放電的陽離子，所以這二者的數目如果不相等是不可能的。而且必須注意這數目還等於向兩極遷移的正負電荷數目的總和（ $3+1=4$ ）。以上系假設一價離子的最簡單情況。如果離子不是一價的，則我們不以離子數目來說明，而以離子當量數來說明。例如 Na_2SO_4 溶液，電解前，在溶液中陰陽離子的數目並不相同，但它們的當量數却總是相等，所帶的正負電荷也相等（當量數相等的任何離子所帶電荷數目相同）。電解後，在兩極上放電的離子數目也並不相等，但是它們的當量數却相等，放電的電荷數目也相等。而且在兩極放電的當量數各等於向兩極遷移的陰陽離子當量數的總和。因此，我們可以將上述情況總結如下：當電解任何電解質溶液時，雖然陰陽離子向兩極遷移的速度不同，但是在兩極上放電的離子當量數却相同，各等於向兩極遷移的陰陽離子當量數的總和，且又等於通過電量的法拉第數。現以表 5-3 表示之。

電解時離子遷移情況

表 5-3

	陽極区的离子当量数		中間区的离子当量数		陰極区的离子当量数		
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	
电 解 前	6	6	6	6	6	6	
电 解 时	迁入	0	3	1	3	1	0
	迁出	1	0	1	3	0	3
	放电	0	4	0	0	4	0
电 解 后 溶 液 中 尚 剩	5	5	6	6	3	3	

離子遷移數 雖然我們已經知道，在電解時即使陰陽離子的遷移速度不同，在兩極上放電的離子當量數總是相等；但是從圖 5-1 及表 5-3 中均可看出問題的另外一個方面，即陽極區與陰極區的離子濃度卻有了變化。同時，我們可以很容易地想到陽極區與陰極區離子當量數的減少與遷出該區的離子的速度成正比。例如，在我們所舉的例中， $u_- = 3u_+$ ，所以陰極區減少的離子當量數等於陽極區減少的離子當量數的三倍，可以下式表示之。

$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{\text{陽極區離子當量數的減少}}{\text{陰極區離子當量數的減少}} \quad (5-2)$$

又因為陽極區與陰極區離子當量數減少的總和等於在兩極上放電的離子當量數，同時，陽極區與陰極區離子當量數的減少分別表示陽離子與陰離子所攜帶的電量，而在電極上放電的離子當量數則表示通過的總電量，所以可將式(5-2)寫成分數如下：

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\text{陽極區離子當量數的減少}}{\text{電極上放電的離子當量數}} = \frac{\text{陽離子所攜帶的電量}}{\text{通過的總電量}} \\ t_- &= \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\text{陰極區離子當量數的減少}}{\text{電極上放電的離子當量數}} = \frac{\text{陰離子所攜帶的電量}}{\text{通過的總電量}} \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

式(5-3)所表示的分數我們分別稱為陽離子與陰離子的遷移數。它表示電解時通過的總電量中，陰陽離子各攜帶電量的百分數。顯然，

$$t_+ + t_- = 1 \quad (5-4)$$

各种离子的迁移数不但决定于该离子本身的速度，而且也决定于溶液中另一离子的速度，因此，迁移数与该离子在溶液中和那一种离子共存有关。例如 KCl 与 LiCl 溶液中 Cl^- 的迁移数并不相等。各化合物中阳离子的迁移数列表于下(见表 5-4)。

阳离子迁移数 (25°C)

表 5-4

电 解 质	0.01N	0.1N	电 解 质	0.01N	0.1N
HCl	0.8251	0.8314	AgNO_3	0.4648	0.4682
LiCl	0.3289	0.3168	NaAc	0.5537	0.5594
NaCl	0.3918	0.3854	CeCl_2	0.4264	0.4060
KCl	0.4902	0.4898	K_2SO_4	0.4829	0.4890
KBr	0.4833	0.4833	LaCl_3	0.4625	0.4375
KNO_3	0.5084	0.5103	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.4315	0.4410

实际所碰到的溶液，绝大部分都是几种电解质的混合溶液，在这样的条件下，如要计算某一个离子的迁移数，可以通过下面方法进行：

假设在溶液中共有 i 种离子 (包括正离子和负离子)，第 i 种离子在导电过程中所搬运的电量 q_i ，是和离子的浓度即用克离子/升所表示的浓度 C_i 及每一离子的所带电荷 z_i 以及离子的绝对速度 u_i 成正比。

$$q_i = k c_i z_i u_i$$

式中 k 是一个包含了时间因素的比例常数，由此知溶液中所有离子搬运的总电量 Q 应等于各种离子搬运电量 q_i 之总和

$$Q = \sum q_i = k \sum c_i z_i u_i$$

因为对所有离子来说，比例常数是一个定值，故对第 i 种离子所搬运的那部分电流应为总电量中的百分数，即迁移数，可以如下式表示：

$$t_i = \frac{q_i}{Q} = \frac{c_i z_i u_i}{\sum c_i z_i u_i} \quad (5-5)$$

迁移数的测定

从实验上来测定离子迁移数通常有三种方法，我们这里主要谈以下两种，第三种是用测量相应电池电动势的方法来测求迁移数，不作讨论。

1. 希妥夫法：测定通电后两电极附近 (即阳极区与阴极区) 溶液浓度的变化，以计算离子迁移数。此法可以从下列例题得到说明。

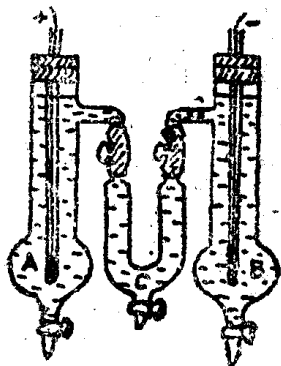


图 5-2 希妥夫法之装置

图 5-2 中装置为三个管相连，A、B、C 分别为阳极区，阴极区与中间区；底部各有活塞以供取出溶液之用。通入电量的多少可以用电量计测量。电量计实际上就是与上述装置串连的以 AgNO_3 或 CuSO_4 等为电解液，以 Ag 或 Cu 为电极者。因为根据法拉第二定律，有一个克当量物质析出时表示有 1 个法拉第电量通过。

例 3. 若上述装置中盛有 0.2000 重量克分子浓度 CuSO_4 溶液，以 Cu 为电极。今通过 0.000375 法拉第的电量后，取出阴极区全部溶液，称得其重量为 36.4340 克，经分析知其中含 Cu 0.4417 克，求 $t_{\text{Cu}^{++}}$

$$\text{解：} 0.4417 \text{ 克的 Cu 相当于 } 0.4417 \times \frac{\text{CuSO}_4}{\text{Cu}} = 1.1090 \text{ CuSO}_4$$

$$\text{水的重量} = 36.4340 - 1.1090 = 35.325 \text{ 克}$$

通电后陰極区溶液含 $\text{CuSO}_4 = 1.1090$ 克/35.325 克水

通电前陰極区溶液应含 $\text{CuSO}_4 = \frac{35.325}{1000} \times 0.2 \times \text{CuSO}_4 = 1.1276$ 克/35.325 克水

故通电后陰極区失去 CuSO_4 重量 $= 1.1276 - 1.1090 = 0.0186$ 克

失去 $\frac{\text{CuSO}_4 \text{ 当量数}}{2} = \frac{0.0186}{\text{CuSO}_4} = 0.000233$
(或 Cu^{++} 当量数)

通入的电量为 $0.000375F$ ，在陰極应有 0.000375 当量的 Cu 析出，即陰極区应失去 0.000375 当量的 Cu^{++} ，而实验测出失去 Cu^{++} 当量数为 0.000233 ，故自陽極区迁入陰極区之 Cu^{++} 当量数为 $0.000375 - 0.000233 = 0.000142$ 根据定义

$$t_{\text{Cu}^{++}} = \frac{0.000142}{0.000375} = 0.379$$

$$t_{\text{SO}_4^{--}} = 1 - 0.379 = 0.621$$

如果在通电后取出分析的是陽極区溶液，也同样可以计算离子迁移数。但若電極為可溶性金屬（如 Cu 插在 CuSO_4 溶液中， Ag 插在 AgNO_3 溶液中等），則电解后陽極区溶液的濃度非但不减少反而增加（因为電極溶解成为相应的离子）；计算时应将这种情况考虑在内。

例 4. 在圖 5-2 的裝置中盛 AgNO_3 溶液，其濃度为 0.0435 当量/1000 克水，以 Ag 为電極，通过 0.000723 法拉第的电量后，在陽極区取出全部溶液，經分析知其濃度为 0.00139 当量 Ag^+ /23.14 克水，求 t_{Ag^+}

解：电解后，陽極区溶液含 $\text{Ag}^+ = 0.00139$ 当量/23.14 克水

电解前，陽極区溶液含 $\text{Ag}^+ = 0.0435 \times \frac{23.14}{1000} = 0.001007$ 当量/23.14 克水

故通电后，陽極区增加 $\text{Ag}^+ = 0.00139 - 0.001007 = 0.000383$ 当量

从陽極溶下来的 $\text{Ag}^+ = 0.000723$ 当量

从陽極区迁向陰極区的 $\text{Ag}^+ = 0.000723 - 0.000383 = 0.000340$ 当量。根据定义

$$t_{\text{Ag}^{++}} = \frac{0.000340}{0.000723} = 0.470$$

$$t_{\text{NO}_3^-} = 1 - 0.470 = 0.530$$

由于 $t_+ + t_- = 1$ ，所以陽極区或陰極区溶液濃度的变化只要测定其中之一就足够了，如果二者都进行测定，則就不必记录通过的电量，即可计算离子迁移数。

如对多种离子的迁移数也同样可以用此法来进行测定，但对于这方面的工作进行得还是比较少的，在应用此法的情况下根据式 (5-5)，混合物中任何离子的迁移数，等于由相应電極区移出的該离子的当量数除以析出于电量計中的当量数的总和，因而用此法可以求算混合物中某一离子的迁移数。

2. 界面移动法：假如要测定任一电解質溶液 MA 的迁移数，我們可以用其他一个电解質溶液 $\text{M}'\text{A}$ 做“指示溶液”，其中有一个离子与欲测溶液的离子相同（例如，测定 KCl 的迁移数时，可以用 LiCl 做指示溶液），將此两溶液放在圓筒中，如圖 5-3 所示。由于不同溶液的折射率不同，可以看出界面 a ，为了使通电时，界面只移动而不产生新的界面，指示溶液的 M'^+ 必須比 M^+ 走得慢些。这样，在通电时，由于 M^+ 和 M'^+ 向陰極迁移而使界面自 a 移至 a' ；但不产生界面的騷乱現象。

当 1 法拉第电量通过时，阳离子所帶电量是 t_+ 法拉第，今界面附近 MA 溶液濃度为 c 克当量/單位容积，若通过 Q 庫仑电量时，界面移动距离为 L ，截面积为 a ，則 $t_+ \frac{Q}{F}$ 表示正离子运出的电量。 $C \times L \times a$ 表示通过界面 a 的正离子的克当量数，两者相等，

$$\left. \begin{aligned} t_+ \frac{Q}{F} &= C \times L \times a \\ t_+ &= \frac{C \times L \times a \times F}{Q} \end{aligned} \right\} \quad (5-6)$$

即

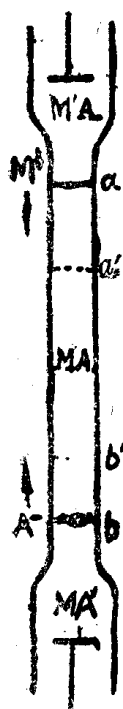


圖 5-3 界面移动法之裝置

求得 t_+ 后, t_- 之值为 $1-t_+$

假如要测定任一电解质溶液 MA 的迁移数, 我們可以用其他两个电解质溶液 M'A 和 MA' 做“指示溶液”各有一个离子与欲测溶液的离子相同 (例如, 测定 KCl 的迁移数时, 可以用 LiCl 和 KAc 做指示溶液), 將 MA 溶液放在圓筒中間, 并在阳極区放置 M'A, 陰極区放置 MA'。由于不同溶液的折射率不同, 因此可以看出一个界限如 a 及 b (如圖 5-3 所示)。为了使通电时, 界面只移动而不产生新的界面, 指示溶液的 $M^{+'}$ 必須比 M^+ 走得慢些, $A^{-'}$ 必須比 A^- 走得慢些。这样, 在通电时, 由于 M^+ 向陰極迁移而使界面自 a 移至 a'; 同样, 由于 A^- 向阳極迁移而使界面自 b 移至 b'; 但不产生界面的騷乱現象。因为通电時間相同, 界面移动距离 aa', bb' 与离子速度 u_+u_- 成正比。故得下面結果:

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{aa'}{aa' + bb'} \\ t_- &= \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{bb'}{aa' + bb'} \end{aligned} \right\} \quad (5-7)$$

迁移数测定的数值, 在某些情况下, 常随濃度而强烈的变化, 迁移数有时也可以为零, 甚至負数, 如果發生这种反常的迁移数, 一般由于那种离子和其他离子形成絡离子之故, 如 CdI_2 在濃度为 0.5 N 以上时, 鎘离子的迁移数为負值, 这就表示在濃溶液中 Cd^{++} 是反向往正离子迁移的方向移动, 因为在如此大的濃度下, $CdI_2 + 2I^- \rightarrow$

CdI_4^{2-} 鎘离子已和 I 形成帶負电的鎘离子了, 用此方法也可以判別溶液中是否有絡离子以及决定某离子是否可形成絡离子。

第四節 电导及比电导

金屬导电体的导电程度, 通常以电阻 (R) 表示。但是, 电解质导电体的导电程度, 則常用电导 (L) 来表示。电导是电阻的倒数, 电阻的單位为欧姆, 所以电导的單位即为欧姆⁻¹ 或称姆欧。当导电体兩端的电位差为 1 伏特, 通过的电流为 1 安培时, 該导电体的导电能力作为电导的單位, 即 1 姆欧。

我們知道导电体的电阻与其截面积成反比, 而与其長度成正比, $R = \rho \frac{l}{a}$; 其中 ρ 是比例常数。电导是电阻的倒数, 因此可以下式表示

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{a}{l} = X \cdot \frac{a}{l} \quad (5-8)$$

当 $a=1$ 厘米², $l=1$ 厘米时, 比例常数 $X=L$ 。也就是說, 單位截面积, 單位長度的导电体的电导称为比电导 (或称电导率)。

比电阻 (ρ) 的單位是欧姆-厘米, 所以比电导的單位应为欧姆⁻¹ 厘米⁻¹。当导电体具有 1 厘米³ 体积, 兩端电位差为 1 伏特, 通过的电流强度为 1 安培时, 該导电体的比电导即为 1 欧姆⁻¹ 厘米⁻¹。

第五節 当量电导

电解质溶液的导电是依靠离子来进行的。所以, 比电导必然与下列三点有关,

1. 离子的濃度 (單位体积內离子的数目) 愈大, 比电导也愈大。
2. 离子的迁移速度愈快, 比电导也愈大。

3. 离子的价数（即离子所带的电荷数目）愈高，比电导也愈大。

对于同一电解质来说，第三点是固定的；而前两点则都与溶液浓度有关。但当溶液稀释时，对比电导所产生的影响却有两个相反的因素：

(1) 体积增大，单位体积内离子的数目减少——使比电导降低。

(2) 离解度增加，离子总数增多，单位体积内

离子数目也增多（对弱电解质而言）。

离子间引力减弱，离子速度加快（对强电解质而言）。

} 使比电导增加。

由此可见，当溶液稀释时，比电导趋向于增加还是减低，需决定于上述两个因素的相对优势。一般来说，当溶液从较高浓度开始稀释时，第二个因素超过第一个因素，因此比电导增加；到达一最大值后，再稀释时反而使比电导降低，因为这时第一个因素已超过第二个因素了。事实上，实验证明也是这样（见图 5-4）。

我们已经看到，溶液浓度的改变对比电导所产生的影响有二个相反的因素；如果能把其中一个因素固定下来，则我们就可以单独研究溶液浓度与另一个因素的关系，从而找出一个单向的关系来。但是，在引用“比电导”的情况下，这一点是不可能的；因为比电导是指单位容积的溶液的电导，所以，当溶液稀释时，单位容积内的离子数目既可能因溶液体积增大而降低，又可能因离解度增高而加多，总是二向性的。但是，如果我们不是考虑单位容积内离子的数目而是考虑整个容积内离子的数目，也就是说，不要引用“比电导”而引用“当量电导”的概念，则上述第一个因素就可以固定下来，我们就有条件来单独研究溶液浓度与第二个因素的关系。

连茨在1878年第一个引用了“当量电导”的概念。我们可以借图 5-5 说明之：

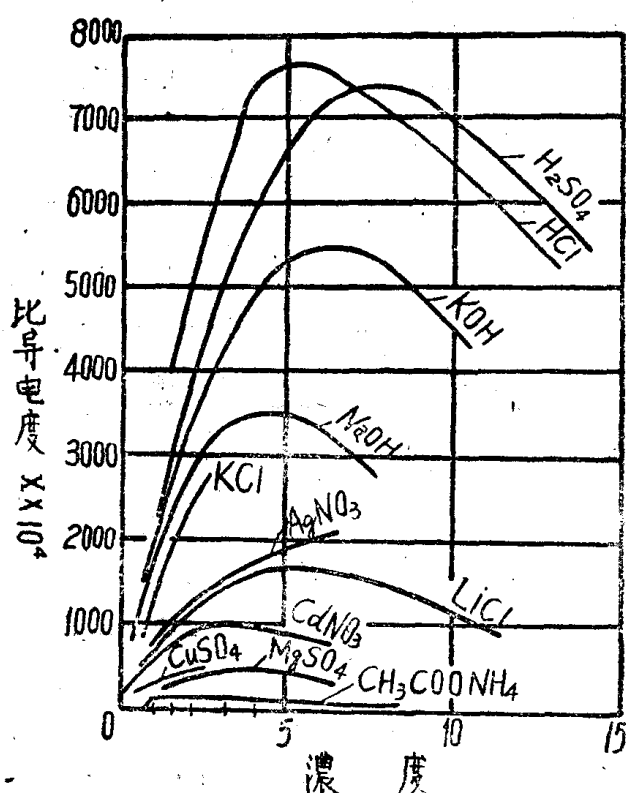


图 5-4. 比电导随溶液浓度的改变

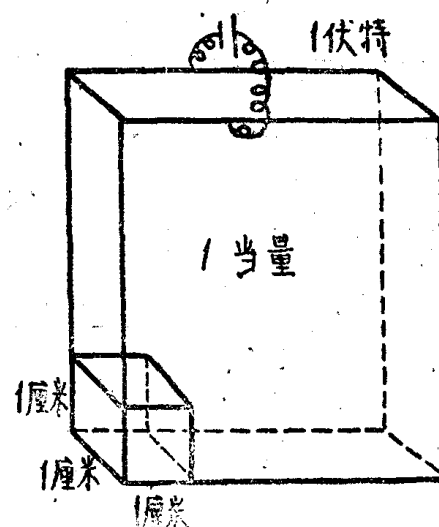


图 5-5 当量电导概念的图示

一个容器的一对相对的器壁由白金片制成，作为两个电极，其间相距 1 厘米，电压为 1 伏特，其余一对器壁由玻璃制成。

如将 1 厘米³的溶液（不拘浓度）注入其间（假设保持立方体形状存在），则这 1 厘米³溶液的电导就是比电导。

如将含 1 克当量任何电解质的溶液（不拘体积）注入其间，则其容积相当于 1 厘米³溶液容积的 V 倍，所以其电导也相当于 1 厘米³ 溶液的电导（即比电导）的 V 倍，这电导称为当量电导(λ)。

由此可见，当量电导与比电导之间具有下列关系：

$$\lambda = X(V \times 1000) = X \cdot v = X \left(\frac{1}{c} \times 1000 \right) \quad (5-9)$$

式中： V ——含 1 克当量电解质的溶液体积，升；

v ——含 1 克当量电解质的溶液体积，毫升；

c ——1 升溶液中所含电解质的克当量数，即当量浓度；

$v \left(= \frac{1}{c} \right)$ ——称为溶液稀释度。

由式 (5-9) 可以看出，当量电导 (λ) 的单位应为欧姆⁻¹厘米²。

我們可以簡單地說：当兩極距离为 1 厘米时，比电导是一定容积（1 厘米³）的溶液所具有的电导（不管其中所含溶质有多少）；而当量电导则是含一定量溶质（1 克当量）的溶液所具有的电导（不管这溶液的体积是多少）。由这二者的比较，我们可以清楚地看出为什么当溶液稀释时，对比电导所产生的影响有两个因素，而对当量电导所产生的影响却只有一个因素；因为当量电导是指整个容积的溶液的电导，所以当溶液稀释时，虽然单位容积内的离子数目减少，但是整个容积内的离子总数增加，或速度加快。所以我们只需要研究离解度这一因素了（对强电解质来说是速度这一因素）。因此，溶液浓度对当量电导的关系是单向性的，溶液稀释时，当量电导（强弱电解质都一样）总是增加。列于表 5-5（溶液浓度对比电导的关系亦列于表中，以资比较）。

由表 5-5 可以看出，当溶液稀释时，比电导先增加，后又减少，但是当量电导总是增加。

KOH 的比电导与当量电导随溶液浓度的改变 (18 °C)

表 5-5

C (当量浓度) 克当量数/升	V (稀释度) 毫升/克当量	X 欧姆 ⁻¹ 厘米 ⁻¹	λ 欧姆 ⁻¹ 厘米 ²
10.0	100	0.450	45.0
5.0	200	0.530	106.0
1.0	1,000	0.184	184.0
0.1	10,000	0.0213	213.0
0.01	100,000	0.00228	228.0
0.001	10 ⁶	0.000234	234.0

第六节 电导的测定

电导是导电体电阻的倒数，因此，测定溶液的电导实际上是测定它的电阻。电阻的测定一般是用惠斯登平衡电桥法。其装置如下图所示：