

ZHONGXUE HUAXUE JIAOSHI JINXIU YONGSHU

溶液与电离

RONG YE YU DIAN

於定华 张道化 编



安徽教育出版社

溶液与电离

於定华 张道化 编著

安徽教育出版社

溶 液 与 电 离

於定华 张道化 编著

安 徽 教 育 出 版 社 出 版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 杏花村装订印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 8.625 字数: 160,000

1987年4月第1版 1987年4月第1次印刷

印数: 5,000

统一书号: 7276·509 定价: 1.40元

前 言

电离现象大多在溶液中进行，两者关系密切又自成体系。溶液和电离问题渗透在各门基础化学之中，是化学学科的重要内容之一，和中学化学教学有着广泛的联系，在生产实践中也得到广泛的应用。本书系统地介绍了溶液和电离的基础知识，可供中学化学教师进修之用，亦可供大学低年级学生及电大、职大等学生学习参考。

本书根据溶液与电离知识的自身结构及其关系，力求以简明精炼的语言和深入浅出的说理，阐述溶液与电离的概念、理论及应用，着力于这些问题在传统的无机化学、分析化学和物理化学中的横向联系，引入新的资料和数据，使主题得到引伸和拓宽。编写时既注意到内容的完整性，又注意适当联系中学化学教学实际，对每一专题的讨论，有理论、有分析、有题例、有应用。此外，每章末附有适量的习题及部分参考答案，便于自学。全书采用法定计量单位。标有“*”的部分为选学内容。

全书分九章。第一至第三章为溶液部分，由张道化编写，第四至第九章为电离部分，由於定华编写。编者学识有限，错误在所难免，恳请读者批评指正。

承蒙安徽大学化学系李晟副教授审阅全稿，谨致谢意。

目 录

第一章 水	1
§ 1 水的特殊物理性质及其作用	2
1—1 水的物理性质与常数	2
1—2 水的比热容、蒸发热和熔化热及其作用	4
1—3 水的反常热膨胀性质及其作用	5
1—4 水的电容率及其他特殊物理性质	6
§ 2 水的相图	8
2—1 气液平衡	8
2—2 气固平衡	12
2—3 液固平衡	13
2—4 水的相图及其分析	14
§ 3 水的分子结构及冰 (I) 的结构	16
3—1 水的分子结构	16
3—2 水分子的缔合	19
3—3 冰的变体及冰 (I) 的结构	19
§ 4 水的化学性质	21
4—1 水的热稳定性	21
4—2 水同金属的作用	24
4—3 水同非金属的作用	25
4—4 水同可溶性氧化物、过氧化物作用	25
4—5 水同盐型氢化物的反应	26
4—6 水解反应	27
4—7 水合物	28
4—8 水合氢离子	28
§ 5 溶质在水中的溶解度	29

5-1	物质溶解的原因	30
5-2	固态物质在水中的溶解度	31
5-3	液体在水中的溶解度	35
5-4	气体在水中的溶解度	36
习题		40
第二章 溶液		43
§ 1	溶液的基本概念	43
§ 2	溶液浓度的表示方法及相互换算	44
2-1	质量浓度的表示方法及计算	45
2-2	体积浓度的表示方法及计算	48
§ 3	难挥发非电解质稀溶液的依数性	54
3-1	溶液的蒸气压下降	55
3-2	溶液的沸点上升与凝固点下降	57
3-3	渗透压	60
3-4	依数性定律的总结	63
§ 4	电解质稀溶液的依数性	64
§ 5	挥发性溶液的蒸气压	67
5-1	理想溶液的蒸气压	68
5-2	实际溶液同理想溶液的偏差	69
习题		70
第三章 胶体		73
§ 1	分散系的基本概念	73
§ 2	溶胶的性质	75
2-1	溶胶的界面性质	76
2-2	溶胶的光学性质	78
2-3	溶胶的电泳与电渗	80
2-4	布朗运动	83
§ 3	溶胶的制备与纯化	84
3-1	分散法	85
3-2	凝聚法	87
3-3	溶胶的纯化	89

§ 4 胶粒结构简介	90
§ 5 溶胶的聚沉与保护	92
5—1 电解质的聚沉作用	93
5—2 其他因素的聚沉作用	95
5—3 溶胶的保护	97
§ 6 大分子溶液与聚集胶体简介	99
§ 7 胶体应用二、三例	102
习题	105
第四章 阿伦尼乌斯电离理论	107
§ 1 电解质溶液的电导 摩尔电导率	109
1—1 电导——电解质溶液导电能力的标志	109
1—2 电解质溶液的导电	111
1—3 溶液电导的测定	111
1—4 摩尔电导率	114
§ 2 阿伦尼乌斯电离理论	116
2—1 阿伦尼乌斯电离理论的提出	116
2—2 阿伦尼乌斯电离理论对依数性和导电现象的解释	117
习题	123
第五章 弱电解质的电离平衡	126
§ 1 平衡和电离	126
1—1 电离常数	126
1—2 离子浓度的计算 稀释定律	129
§ 2 水的电离和pH值	132
2—1 水的电离	132
2—2 pH值 溶液酸碱性的标度	134
2—3 pH值的测定 酸碱指示剂和酸度计	136
§ 3 影响电离的因素	141
3—1 同离子效应	141
3—2 盐效应	142
3—3 有关同离子效应的计算公式与例题	142
3—4 水的电离平衡对离子浓度计算的影响	146

§ 4 缓冲溶液	147
4—1 缓冲溶液的定性讨论	147
4—2 缓冲溶液的计算	149
4—3 对缓冲溶液性质的讨论	150
4—4 缓冲溶液的应用举例	152
§ 5 多级电离	154
5—1 多级电离的特点	154
5—2 精确计算和近似计算	157
习题	162
第六章 水解平衡	165
§ 1 盐类水解的几种类型	165
1—1 强碱弱酸盐的水解	165
1—2 强酸弱碱盐的水解	168
1—3 弱酸弱碱盐的水解	169
1—4 强酸强碱盐的水解	170
§ 2 多级水解	171
§ 3 盐类水解的计算	174
§ 4 影响水解的因素	180
4—1 浓度的影响	180
4—2 温度的影响	181
4—3 酸度的影响——同离子效应	181
4—4 水解生成物的影响——完全水解	182
§ 5 水解的利用和抑制举例	182
§ 6 酸碱滴定	183
§ 7 电导滴定	191
习题	195
第七章 络合平衡	198
§ 1 络合物	198
1—1 络离子的组成	198
1—2 络合物的基本类型	199
§ 2 络合平衡	202

2—1	稳定常数和不稳定常数	202
2—2	逐级稳定常数	202
§ 3	络合平衡的移动	204
3—1	加入过量络合剂	204
3—2	酸度的影响	205
3—3	络离子的相互转化	206
§ 4	络合平衡的应用举例	207
	习题	209
第八章	沉淀溶解平衡	212
§ 1	沉淀反应	212
1—1	溶度积常数	212
1—2	溶度积规则	216
1—3	沉淀反应的计算问题	220
§ 2	沉淀的生成和溶解	222
2—1	沉淀完全的条件	222
2—2	分级沉淀	224
§ 3	多重平衡	227
3—1	pH值对沉淀反应的影响	227
3—2	生成弱电解质对沉淀反应的影响	228
3—3	生成络合物对沉淀反应的影响	229
3—4	水解对沉淀反应的影响	230
3—5	沉淀的转化	233
	习题	234
第九章	强电解质溶液理论	238
§ 1	强电解质溶液	238
1—1	强电解质溶液的电离和电导的特点	238
1—2	电解质溶液的活度和活度系数	241
§ 2	离子互吸理论	246
2—1	离子强度 I	246
2—2	离子互吸理论对离子活度和离子电导的解释	247

§.3 离子缔合理论和离子水化理论.....	256
3—1 离子缔合理论	256
3—2 离子水化理论	260
习题	264

第一章 水

在已发现的近六百万种化合物中，水是最丰富的物质之一。从江河湖泊到汪洋大海，从湿润的空气到冰雪覆盖的南极与高山，从地下水到动植物体内的贮存水、结合水……。据统计，地球总面积有71%以上为水覆盖，而通常称为水星的星球上连一滴水也没有（据“水手十号”探测器发回的消息）。

水是生命的源泉和生活的必需，水是能量的携带者与提供者，水是化学反应的基本物质和良好介质。

水是养育地球生灵的“摇篮”物质之一，每种生物体内均含有大量的水份：人体含水达65%，蛙体含水达78%，而海蜇含水高达95%！即使含水很少的植物细菌孢子，其含水量也不低于25%。因此水是生物体必不可少的组成部分。水是人类生活的必需物质。工业用水、农业用水和生活用水的统计数字表明，人类一时一刻也离不开水。现在，工业用水量已成为衡量一个国家工业化程度的标志之一。

水既是能量的携带者和介质，也是潜在的能源提供者。干净、廉价而又丰富的水力，包括潮汐能、海洋能，已成为设计者首先考虑的工程。我国新建成的葛洲坝水电站，发电 $5 \times 10^{13} \text{ kJ}^*$ ，相当于1949年全国发电量的三分之一。本科学家估算，若从雅鲁藏布江开凿一道引水隧道，水位落差高度为2500m，年发电 $\times 10^{14} \text{ kJ}$ ，为葛洲坝水电站发电量的

* 相当于138亿度（ $1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$ ）

发电量就同我国80年发电总量相等！而其兴建费只有建造同规模核电站的六分之一！水作为工业生产和民用的热能介质、动能介质，比比皆是，毋需再叙。水还是潜在的能源提供者，水中的氘和氢，也许是人类永不枯竭的能源。光解水制氢新工艺的研究已获得重大突破。

水是化学反应的基本物质与良好溶剂，合成氨工厂中的氢源来自水，合成盐酸中氢源也来自水，水解反应当然要用水……。在工业生产和科学研究中，许多化学反应要在水溶液中进行，或需在水的参与下进行。

§ 1 水的特殊物理性质及其作用

1 — 1

性质与常数

通常状况下

无色、无臭的液体。大量压力下，纯水的凝固点05kPa的压力下，纯。由此可见，压力73.16K和压力为气共存，冰和水的力学温度。世界科学家黄子卿，其测量复现热力学温度单位三相点热力学

表1-1 水的物理性质与分子结构参数

物理性质	常 数 值	物理性质	常 数 值
沸点 /K	373.15	冰的熔化热/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	334.4
凝固点 101.3 kPa/K	273.15	水的蒸发热/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	2441(298.15K)
冰的密度/ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.9168(273.15K)		2501(273.15K)
水的密度/ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.99987(273.15K)	水的电容率/ ϵ_0	87.9(273.15K)
	0.99707(298.15K)	水的表面张力/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	0.0727(293K)
水蒸气密度 (以同压空气密度=1为准)	0.624(273.15K)	粘度/ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 或/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	1.789×10^{-3} (273.15K) 1.002×10^{-3} (293.15K)
1L饱和水汽重/g	$0.5974 \begin{Bmatrix} 101.3 \text{kPa} \\ 373.15 \text{K} \end{Bmatrix}$	水的电导率/ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或/ $\text{s}^3 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$	1×10^{-8} (273.15K) 4×10^{-8} (291K) 1.7×10^{-7} (298 K)
临界温度/K	647.35		
临界压力/kPa	2.2119×10^4		
临界密度/ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.325	$\Delta_f H^\circ$ (298.15K) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-241.8(气, 298.15K) -285.9(液, 298.15K)
冰的比热容/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1.193(85—195K) 1.938(195—255K) 2.101(271K)	$\Delta_f G^\circ$ (298.15K) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-228.6(气) -237.2(液)
水的比热容/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	4.1865(288.15K) 4.2160(373.15K)	S° (298.15K) / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	188.7(气) 69.96(液)
水分子结构参数			
偶极矩/ $\text{C} \cdot \text{m} \times 10^{30}$	6.17	氢键键长/pm	177
O—H核间距/pm	99	离解能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
H—H核间距/pm	163	$\begin{Bmatrix} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \\ \quad \quad + \text{OH} \\ \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H} \end{Bmatrix}$	492.04 420.91

1—2 水的比热容、蒸发热和熔化热及其作用

水具有许多特殊的性质，水的比热容、蒸发热及熔化热便是其中的一组。

在所有固态和液态物质（液氮除外）中，水的比热容最大。表1-2给出纯水在不同温度下比热容值。温度对水的比热容是稍有影响的，在307.15K时，水的比热容有一个最低值。293.15K时汞的比热容是 $0.13917\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，只有同温下水的比热容的三十分之一。正是由于水的比热容较大，象海洋湖泊等水体白天吸收太阳能，夜晚又把热量释放至大气中，才使地表温度不发生巨大涨落。而无水的月球表面由于没有水调节温度，向阳一面要受到近393K（120℃）高温的炙烤，背阳的一面又遭受123K（-150℃）低温的冷冻！

表1-2 不同温度下水的比热容（ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）

温 度			比 热 容 c		
T/K	$t/^\circ\text{C}$	$c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T/K	$t/^\circ\text{C}$	$c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
—	—	—	323.15	50	4.1807
273.15	0	4.2177	333.15	60	4.1844
277.15	4	4.2048	338.15	65	4.1868
287.15	14	4.1869	353.15	80	4.1964
293.15	20	4.1819	363.15	90	4.2051
307.15	34	4.1782	373.15	100	4.2160

水除了具有高比热容外，水的蒸发热也是所有物质中最大的。在373.15K时，它的蒸发热达 $2.257\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。冰的熔化热

(单位: $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)则是除氨以外所有固体中最大的*, 在 273.15K 时, 冰的熔化热是 $0.335\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。水的高蒸发热和冰的高熔化热, 是维持地球表面温度变化不大的另一重要因素。有人估计, 地球上每年有 $3.80 \times 10^{10}\text{m}^3$ 的水被蒸发, 到达地面的太阳热约有三分之一为江河湖海及冰原中水的蒸发和冰的熔化所消耗。假若地球没有水的调节, 白天温度可达 548K (275°C)!

同理, 热血动物的体温所以能维持在窄小的范围内, 很大程度上也要归于水的上述一组特性。新陈代谢作用放出大量的热能, 随着透过表面毛孔的汗水蒸发而抵消。

正是由于冰的熔化热很大, 故在实验室中用作维持冰点温度的恒温介质(见第二章)。

水所以有上述独特的性质, 是因为在水的分子间存在着氢键的缘故。欲打开 1mol 氢键所需的能量达 19kJ 左右。水中一个水分子平均可形成两个氢键, 1mol 水中有 2mol 氢键。氢键是水的分子间力中最强的一种, 有人估算, 水的分子间力约有73%以上归于氢键, 只有20%归于色散力。如冰的升华热为 $51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而破坏氢键则需要 $38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之多! 正是由于这个道理, 所以水的熔点与沸点较 H_2S 等高出许多。

1—3 水的反常热膨胀性质及其作用

水有另一特殊物理性质——反常热膨胀性质。绝大多数物质的质量密度是随温度的降低而增大, 隆冬季节, 你会发现食用植物油瓶下部常有固态油脂沉下, 而水凝结成冰, 质量密度反而降低。水的质量密度在 277.13K 时最大, 温度降低, 质量

* 这里熔化热的单位是 $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 而不是摩尔熔化热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因为水的相对分子量较小。

密度减小。详细数字示于表1-3中。

表1-3 不同温度下纯水的质量密度

温 度		密 度 ρ	温 度		密 度 ρ
T/K	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	T/K	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
273.15	0	999.87	303.15	30	995.67
277.13	3.98	1000.0(最大)	313.15	40	992.24
278.15	5	999.99	323.15	50	988.07
283.15	10	999.73	333.15	60	983.24
288.15	15	999.13	353.15	80	971.83
293.15	20	998.23	373.15	100	958.38

水的反常热膨胀力究竟有多大呢？有人做了一个实验，用6.35mm厚的钢板做钢瓶，将277.13K的水注满钢瓶，密封之，然后用干冰（固态 CO_2 ）使钢瓶中水突然冻结，水的反常热膨胀力竟使钢瓶爆炸，钢瓶碎片象炮弹一样打进实验室的钢墙中。大自然也是这种反常膨胀力的实验场。结果是，坚固的岩石因石缝渗入水冰冻后而崩裂成泥砂。

水在277.13K时密度最大，对水中生物及生态平衡具有重大作用。在气温逐渐下降的深秋，湖面上较重的水向湖底沉降，同下层水更换。这种垂直循环过程使得溶解在水中的氧及其他营养物质能够在整个水域内分布均匀，最后湖水趋向一种稳定状态，湖底水温是277.13K。在这层水中，水中生物得以幸存过冬。

1—4 水的电容率及其他特殊物理性质

水还有其他不寻常的物理性质，如水的电容率（permit-

tivity) 在所有液体中最大; 表面张力 (surface tension) 及热导率 (thermal conductivity) 在所有液体中 (汞及熔融金属除外) 最高; 透明度较大; 熔点沸点高及蒸气压低等。

在国际单位制 (SI) 中, 电容率 ϵ 等于真空电容率 ϵ_0 同相对电容率 ϵ_r 的乘积, 即

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (1-1)$$

ϵ 及 ϵ_0 的单位是 $\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ((库仑)²(牛顿)⁻¹(米)⁻²), ϵ_r 是纯数, 而非 SI 中, ϵ_0 、 ϵ_r 、 ϵ 都是纯数。

我们知道, 真空中两离子间库仑引力 F 的大小, 同离子电荷 q^+ 及 q^- 的乘积成正比, 同两离子间的距离 r 的平方成反比, 故真空电容率可由下式求得, 写作

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^+q^-}{r^2} \quad (1-2)$$

在 SI 中, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。若把上述相同的两离子溶于水, 则两离子间的库仑引力 F' 为

$$F' = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q^+q^-}{r^2} \quad (1-3)$$

令 $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$, 则式 (1-3) 变成

$$F' = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^+q^-}{r^2} \quad (1-4)$$

式 (1-4) 中 ϵ 称为电解质的电容率 (在米制单位中称为介电系数, 在 cgs 制中称介电常数)。水在 298.15K 时的电容率为 $78.36\epsilon_0$, 苯为 $2.28\epsilon_0$, 等等, 水的电容率是所有液体中最大的。应当指出, 电容率与温度有关, 随着温度的升高而降低, 对液态物质尤其显著, 表 1-4 给出在不同温度下水的电容率的数值。