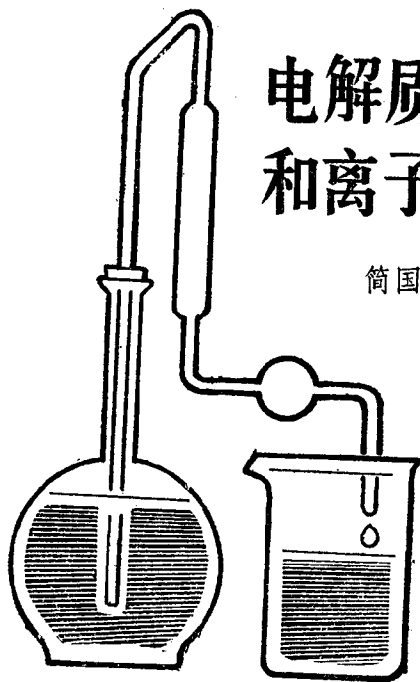


中学化学小丛书

电解质溶液 和离子反应

简国材编



中国青年出版社

封面设计：韩 琳

电解质溶液和离子反应

简 国 材 编

*

中国青年出版社出版

中国青年出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092 1/32 5印张 80千字

1985年6月北京第1版 1985年6月北京第1次印刷

印数1—13,200册 定价0.82元

内 容 提 要

《电解质溶液和离子反应》是中学化学小丛书的第四册，内容紧密结合中学教材，又扩展和延伸了许多必要的内容。

本书注意把中学教材中分散的知识集中、系统化；突出了教材的重点、难点；指出了计算中容易产生的错误，并分析了错误产生的原因。

本书可作为中学生和自学青年的学习参考书，对中学教师也很有参考价值。

中学化学小丛书总目

- | | |
|-----|------------|
| 第一册 | 物质结构和元素周期律 |
| 第二册 | 水和溶液 |
| 第三册 | 化学反应和化学平衡 |
| 第四册 | 电解质溶液和离子反应 |
| 第五册 | 氧化还原反应 |
| 第六册 | 元素和化合物 |
| 第七册 | 有机化学(上) |
| 第八册 | 有机化学(下) |

前 言

化学是中学的一门重要基础课，为了满足中学生对课外读物的迫切要求，帮助他们在课堂学习的基础上继续深入钻研，系统复习和巩固课堂知识，适当地开拓知识领域，我们约请张学铭、简国材几位从事化学教学工作多年的教师编写一套《中学化学小丛书》。

这几位教师承担任务之后，认真学习了教育部新制定的中学化学大纲和人民教育出版社新出版的中学化学教材。经多次研究，确定了七个专题，写成八册。各册自成系统，从纵的方面深入探讨，延伸和加深了课本的有关内容；各册之间又相互呼应，密切联系。整套小丛书概括了中学化学的所有重要内容。

为了兼顾自学青年学习化学的要求，帮助读者提高自学能力，掌握学习化学的方法，编写中注意根据化学这门课程的特点：从实验出发，联系实际，从具体抽象出理论；再从抽象到具体，应用理论深入解释一些实际问题。

内容的安排注意由浅入深，对重点、难点内容作了深入浅出的分析和讨论。

为了帮助读者理解有关内容、培养分析问题、解决问题的能力，还举了少量例题，提出了一些问题。个别问题难度比较

大,但是对化学有兴趣、肯钻研的中学同学是完全有能力加以解答的。

限于我们的水平,这套丛书虽几经修改,仍然难免存在缺点和错误。希望广大读者批评、指正。

中国青年出版社

自然科学编辑室

1984年四月

目 次

一	电解质溶液和电离学说.....	1
	从溶液的导电性说起(1) 电解质溶液的性质对稀溶液理论的偏差(2) 阿列纽斯的电离学说(3) 阿列纽斯电离学说的缺点得到克服(6) 离子型化合物电离的机理(8) 分子型化合物的溶解和电离(11) 提出几个思考题(13) 小结(14)	
二	电离度.....	16
	强电解质和弱电解质(16) 电 离 度(18) 影响电离度的因素(19) 强电解质的表现电离度(21) 提出几个思考题(22) 小结(23)	
三	酸碱理论和两性氢氧化物.....	25
	酸、碱、盐是电解质(25) 酸碱的水-离子理论(26) 酸碱在水溶液里的通性(27) 酸碱的中和反应(28) 中和热(29) 强酸和强碱(30) 弱酸和弱碱(32) 两性氢氧化物(33) 酸碱中和反应的应用(36) 酸碱的质子理论(39) 提出几个思考题(44) 小结(45)	
四	弱电解质的电离平衡.....	46
	电离平衡(46) 一元弱酸和一元弱碱的电离平衡(47) 电离常数和电离度的换算关系(50) 多元弱酸的电离(54) 提出几个问题(58) 小结(59)	
五	水的离子积和溶液的 pH 值.....	61
	水是弱电解质(61) 水的离子积(62) 氢离子浓度的 pH 表示	

法(64) 氢氧根离子浓度的 pOH 表示法(70) pH 和 pOH 表示法的适用范围(74) 酸碱指示剂(75) pH 值的广泛应用(79) 提出几个问题(81) 小结(82)

六 同离子效应和缓冲溶液..... 84

同离子效应(84) 一个耐人寻味的实验现象(87) 缓冲溶液(89) 缓冲溶液的组成(89) 缓冲溶液的应用(90) 提出几个思考题(92) 小结(92)

七 离子反应..... 94

从氯化钡中毒谈起(94) 离子反应和离子反应的类型(95) 离子互换反应发生的条件(97) 离子方程式(100) 离子方程式的书写步骤和注意事项(103) 生成络离子的反应(104) 提出几个问题(105) 小结(106)

八 盐类的水解..... 108

盐类的水解是中和反应的逆反应(108) 各类盐的水解(109) 强碱和弱酸生成的盐的水解(109) 强酸和弱碱生成的盐的水解(112) 弱酸和弱碱生成的盐的水解(113) 盐类水解的规律(113) 水解常数(115) 利用水解常数计算盐溶液的 pH 值和酸碱性(117) 水解度和影响水解的因素(119) 水解反应的利用(121) 提出几个思考题(122) 小结(124)

九 沉淀的生成和溶解..... 126

沉淀反应(126) 溶度积(127) 溶度积的规则(129) 难溶解的强电解质的同离子效应(132) 侯氏制碱法中的同离子效应(132) 溶解度和溶度积的互相换算(134) 难溶解的物质的溶解度和溶液 pH 值的关系(137) 沉淀反应的利用(138) 提出几个思考题(143) 小结(147)

一 电解质溶液和电离学说

从溶液的导电性说起

溶液在工农业生产、科学实验和日常生活中,都起着重要的作用。

和水相比,溶液的蒸气压、沸点、凝固点等都起了变化,这些,我们在这套丛书的第二册《水和溶液》里已经讨论过了。

除了以上性质以外,有些溶液还有导电性,这也是溶液的一个重要的性质。现在,我们就来研究一下不同类型溶质的水溶液的导电性。

图1是试验溶液导电性的装置。分别向烧杯里加入食盐溶液、硝酸钾溶液、氢氧化钠溶液、硫酸溶液,并接通电源,我们会发现,这些溶液都能导电。我们知道纯净的水,比如蒸馏

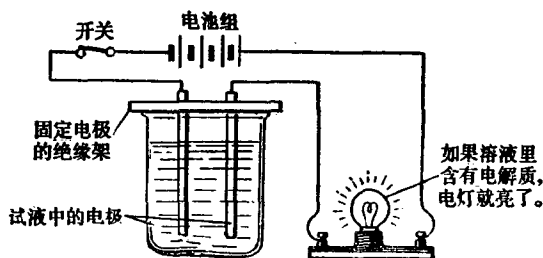
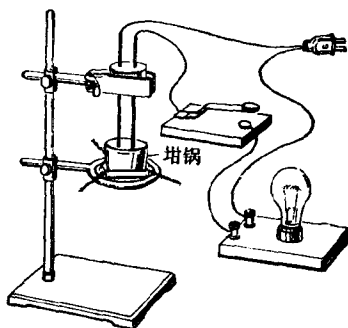


图1. 试验溶液导电性的装置。

水基本上不导电^①，而干燥的食盐晶体、硝酸钾晶体、氢氧化钠晶体和无水硫酸也都是不导电的。

如果不用水溶液，而把干燥的食盐晶体、硝酸钾晶体、氢氧化钠晶体分别放在图2装置的坩埚



里，再用酒精灯把这些物质加热到熔化，然后接通电源，也可以看到导电现象。

这些在水溶液里或在熔化状态下能够导电的化合物，叫做电解质。

还有一类化合物，象纯净的蔗糖等物质，它们的水溶液或在熔化状态都不能导电，这类物质就叫做非电解质。

溶质是电解质的溶液就叫做电解质溶液，电解质溶液有许多重要性质，其中一条就是它对稀溶液理论的偏差。

电解质溶液的性质对稀溶液理论的偏差

在这套丛书的第二册《水和溶液》里，曾经讲过：当难挥发的非电解质在溶剂里形成稀溶液的时候，它的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压增大，跟在一定量的溶剂里或者跟一定体积溶液里所溶解的溶质摩尔数成正比，而和溶质的

^① 严格说蒸馏水也能导电，只是导电能力非常弱，用上面所说的实验装置不能测出它的导电性。

本性无关。溶液这种在性质上的变化规律，叫做稀溶液的依数性。不过，这一规律只适用于非电解质，对于电解质，这种依数性就会发生偏差。例如，把一摩尔蔗糖或者甘油溶解在1000克纯水里，所得水溶液的凝固点都比纯水低 1.86°C ，但是如果把1摩尔氯化钠溶解在1000克纯水里，所得的盐水在 -3.37°C 才凝固，凝固点降低值几乎是等摩尔数的非电解质凝固点降低值的两倍，而等摩尔数的氯化钙的凝固点降低值几乎是电解质的三倍。

不仅仅是凝固点的降低值发生了偏差，其他依数性如沸点升高、渗透压增大等也有类似的变化。

电解质溶液为什么会发生这种偏差呢？这个问题，还在十九世纪的时候，就引起了许多科学家的注意，对这种现象进行了大量研究并且取得了显著成果的，是瑞典化学家阿列纽斯^①（1859-1927）。

阿列纽斯的电离学说

电解质溶液的依数性会发生偏差的这个现象，阿列纽斯在1887年就注意到了。阿列纽斯发现，一些渗透压“正常”的水溶液，没有导电性；而另一些渗透压“不正常”的化合物的水溶液，却有导电性。通过大量实验，他还发现，溶液的导电能力越强，这种溶液的渗透压增大值、蒸气压下降值、沸点升高值和凝固点降低值也越大。

^① 阿列纽斯也译作阿雷尼厄斯。

针对电解质溶液的“不正常”行为和它们的导电性能，阿列纽斯提出了一个电离假说，后来又进一步发展成了比较完整的电离学说，叫做阿列纽斯电离学说。

电离学说的要点是：

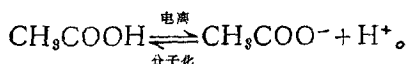
当电解质溶解在水里的时候，在水分子的作用下，会或多或少地离解成带电荷的粒子。这些粒子叫做离子，这种电解质溶于水离解成自由离子的过程叫做电离。每一种电解质都能生成两种离子：一种带正电荷，叫做阳离子；另一种带负电荷，叫做阴离子。所有阳离子带的正电荷总数和所有阴离子带的负电荷总数相等，因此整个溶液仍然保持电中性。离子可以是失去或得到电子的原子（如 Na^+ 、 Cl^- 等离子），也可以是几个原子所组成的带电荷的原子团（如 OH^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等）。

离子带有电荷，因此，它的性质和中性原子或分子完全不同。例如，氢分子几乎不能溶在水里，而氢离子却可以大量地在水溶液里存在；金属钠有强还原性^①，能跟水剧烈地反应，并且生成氢气，而钠离子就不具备这种性质。

电离过程是可逆的。电解质分子能电离成离子，带有相反电荷的离子也能相互吸引并重新成为分子，溶液里的离子和没有电离的分子之间存在平衡关系。例如醋酸 CH_3COOH ^② 的电离：

① 在化学里，把在反应中失去电子的物质叫做还原剂，或者说，这种物质有还原性。在这套丛书第五册《氧化还原反应》里还要专门讲这个问题。

② 通常醋酸的分子式用 HAc 表示，醋酸根离子用 Ac^- 表示。以下讲到醋酸分子式就都写成 HAc 。



当电解质溶解在水里的时候，离解作用就同时发生了，并不是当电流通过溶液才发生电离的。电流对溶液的作用，只不过是使阴离子和阳离子分别沿着相反的方向向阳极和阴极移动(图3)，在电极上失去电荷(就是放电)变成中性的原子或原子团，从溶液里游离出来；或是形成别的离子、原子团继续变化成新的物质。

根据阿列纽斯的电离学说，电解质溶液对稀溶液理论的偏差就很好解释了。

我们知道，非电解质溶液的依数性和溶质的本性无关，而只和溶解在溶液里的溶质的摩尔数成正比，也就是只和溶质的粒子数成正比。阿列纽斯在他的电离学说里，假定离子的存在同样会造成稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压增大，不同的地方仅仅是由于电离的结果，使溶液里的粒子数增加了，因此导致电解质溶液依数性发生了偏差，使得蒸气压下降值、沸点升高值、凝固点降低值都成倍地增加了，出现了和非电解质溶液不同的“不正常”现象。

除了解释电解质溶液的依数性不正常以外，阿列纽斯的电离学说还很好地解释了电解

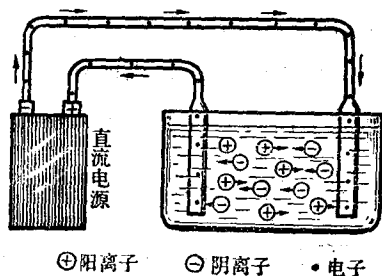


图3. 溶液导电的示意图。

质溶液的导电机理：在电解质溶液里放入两个电极并接通直流电源以后，由于溶液里存在着阴、阳离子，在电流的作用下，阴离子向阳极移动，在阳极上失去电子；阳离子向阴极移动，在阴极上得到电子。就这样，电源不断地把电子送到溶液里的阴极，又从溶液里的阳极把电子收回来，电子虽然没有在溶液里移动，而导线里却可以不断地保持着电子的流动。这种导电过程实际上是由溶液里的阴阳离子的移动来维持的，这种由离子运动引起的导电现象就是离子导电，电解质溶液也就可以叫做“离子导体”。

阿列纽斯的电离学说不仅可以定性地说明电解质溶液的导电机理和它们对稀溶液依数性的偏差现象，还可以进一步进行定量的计算。

阿列纽斯认为电解质溶液的电导，是离子的存在引起的。溶液里离子浓度越大，溶液的电导也应该越强。

所谓电导，是表示导体导电能力的一个物理量，在数值上等于导体电阻的倒数。不同浓度电解质溶液的电导值可以用实验来测定。从这些电导值就可以推算出溶液里电解质的电离度，电离度就是在电离达到平衡的时候，有百分之几的电解质电离成了离子，^①而用电导值推出的电离度来计算这些溶液的依数性偏差值，和实际测得的偏差值能够很好地符合。

阿列纽斯电离学说的缺点得到克服

阿列纽斯的电离学说对电化学的发展起了很大的作用，

^① 关于电离度，后面第二章还要讲到。

解释了许多电化学现象,但是这个学说也还有不少缺点。

首先,阿列纽斯机械地认为离子在溶液里是完全自由的质点,这是不符合实际的。实际上溶液里的溶质离子总是要和溶剂分子发生作用的,而且各种溶质离子之间也有复杂的作用,不考虑到这些作用,溶质在溶解过程的吸热或放热现象就不能解释。早在十九世纪八十年代,俄国化学家门捷列夫^①(1834-1907)就写过一本《化学原理》的书,在书上提出溶质和水相互作用的水化理论,很好地解释了溶解过程的热效应。

到了1891年,俄国化学家卡布鲁科夫(1857-1942)综合了阿列纽斯的电离学说和门捷列夫的水化理论后提出,水把溶质分散开来的时候,就和离子结合成不稳定的、处在离解状态的“水化离子”了。他认为:水溶液里并不存在孤立的溶质离子,只存在“水化离子”,而水化作用正是电解质能在水里电离的根本原因,这些水化了的离子又还在做着不规则的运动,由于相互碰撞,离子又可能重新结合成分子,这种分子也还能再一次电离,直到最终建立了电离平衡。

水化离子的存在,已经得到了实验证明,卡布鲁科夫的观点也就得到了科学界的公认。

而阿列纽斯电离学说的另一个重要缺点是,所谓电离平衡观点实际上只适用于某些电解质溶液,而不适用于另一些电解质溶液。比如,1920年,两位德国化学家发现固态的盐加热到熔化状态也是很好的导体,人们就设想这些化合物在

^① 门捷列夫也译作门得列耶夫。

固态的时候就是以离子形态存在的。另外从晶体结构分析也证实固态的盐和某些金属氢氧化物是完全离子化了的。那么，这些电解质在水溶液里似乎应该是百分之百地电离的。这和阿列纽斯的电离学说是相不符合的。

对于这个问题，1923年，荷兰物理学家德拜(1884-1966)和德国化学家休克尔(1896-)才作出了比较合理的解释。以后又经过改进，才得到了近代的电解质理论，克服了阿列纽斯电离学说的缺点。

离子型化合物电离的机理

根据现代的电解质理论，现在我们来看看电解质的电离过程。

我们前面提到某些盐和金属氢氧化物，它们在固态就以离子形态存在，这类化合物叫做离子型化合物或简称离子化合物。离子化合物里的粒子无论在固态、在熔化状态或是在

溶液里，都是以离子形态存在，并不存在分子的形态。

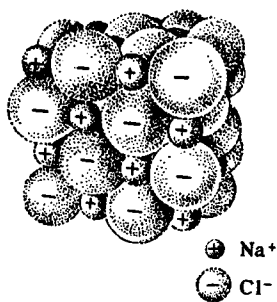


图4. 氯化钠晶体。

离子化合物处在固态的时候，离子通过强大的静电引力被牢固地固定在晶格位置上，不能自由运动，所以离子晶体不能导电。例如图4所示的氯化钠晶体，钠离子和氯离子位于立方体的各个顶点上，靠离子之间的静电引

力牢固连结着,不能自由移动,因此也不能导电。

当离子晶体受热熔化的时候,离子受热后的运动动能增加,这个能量足以克服离子的晶格能^①,因此,离子可以自由移动了。所以,离子化合物在熔化状态下可以导电。

再看看离子化合物在水里的电离。

离子化合物里并不存在分子,所以离子化合物在水里的电离过程,实质上就是固态离子化合物在水里的溶解过程。离子晶体溶到水里以后,具有强极性的水分子^②和溶质离子间会发生强大的静电引力,当这种引力大于晶体内部离子间的吸引力的时候,晶体就被拆散,变成了自由移动的离子。如图5所示,把氯化钠晶体投入水里后,极性水分子的氢原子一端强烈地吸

引氯离子,水分子的氧原子一端强烈地吸引钠离子。体积小而极性强的水分子逐渐插入氯离

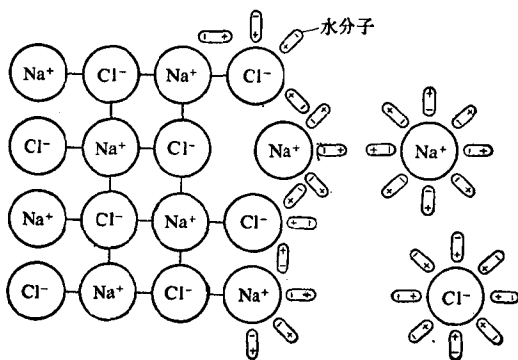


图5. 氯化钠在水里电离过程示意图。

① 所谓晶格能就是气态离子形成1摩尔固态离子晶体的时候所释放的能量。一般说来,晶格能比较小而水合热比较大的离子晶体比较容易溶于水。什么是水合热,见下页。

② 水分子里的两个氢原子一端带正电性,氧原子一端带负电性,这种分子叫做极性分子。