

化工中级工培训试点班讲议

化 学 基 础

下 册

天津市化学工业局教研室

局属各单位：

为落实国办发（84）33号文件精神，到1990年形成以中级技术工人为主体的，技术等级结构比较合理、具有较高政治、文化、技术素质的工人队伍。1985年中级工技术教育是我局职工教育工作的重点工作之一，各单位一定要把这项工作积极开展起来。

为此，局教研室组织有关工程技术人员、技校教师和从事职工教育工作的同志，根据化工部教育司制定的化工工人中级技术理论培训的教学计划和教学大纲，编写了“化学基础”、“化工基础”、“化工机械及设备”、“化工电气及仪表”、“化工企业管理、安全和环保知识”五本教材供各单位试用。

鉴于我局各单位工人的文化水平不同，可根据实际情况，适当补习一些初、高中文化知识。这本试用教材是为我局化工各行业操作工人培训编写的，所以内容较广，某些章节可能较深，希各单位在试用时，结合本行业和本单位的实际生产情况经局批准可作适当增减。

由于编写时间仓促，缺乏经验，难免出现缺点和错误，希各单位在试讲过程中，注意总结经验并及时将意见和修改建议报我局教研室。

天津市化学工业局

下 册

第六章 电解质溶液	1
第一节 电解质的电离	1
一、电解质和非电解质.....	1
二、电解质的电离.....	2
三、强电解质和弱电解质.....	3
四、弱电解质的电离平衡.....	4
五、弱电解质的电离平衡移动.....	5
六、电离度和电离平衡常数.....	6
第二节 离子反应	8
一、离子反应.....	8
二、离子方程式.....	9
三、离子反应趋于完成的条件.....	10
四、溶度积.....	11
第三节 水的电离及溶液的PH值	15
一、水的电离.....	15
二、溶液的酸碱性和PH值.....	16
三、盐的水解.....	18
第四节 缓冲溶液	21
第五节 化学分析中和法简介	23
一、概述.....	23
二、常用的酸.....	24
三、应用举例.....	25
本章小结	26

习题.....	29
第七章 氧化还原反应	31
第一节 氧化还原反应.....	31
一、氧化还原反应的定义.....	31
二、氧化还原反应的配平.....	34
第二节 原电池.....	37
一、原电池的工作原理.....	37
二、原电池的电极及其反应.....	38
第三节 电极电位及电池的电动势.....	40
一、电极电位的概念.....	40
二、标准电极电位.....	42
三、影响电极电位的因素.....	45
四、电极电位的应用.....	46
第四节 电解.....	51
一、电解的基本原理.....	51
二、电解过程的物量计算.....	52
第五节 氧化还原反应在化工分析中的应用.....	55
一、高锰酸钾法.....	56
二、碘量法.....	59
本章小结.....	61
习题.....	64
第八章 有机化合物的概述	67
第一节 有机化合物的分类.....	67
一、链状化合物.....	67
二、环状化合物.....	67
第二节 有机化合物的结构.....	69

一、有机化合物结构理论	69
二、有机化合物的化学键	70
三、几个基本概念	73
第三节 一般有机化合物的命名原则	77
第四节 有机化合物的重要反应	81
一、取代反应	82
二、加成反应	86
三、消除反应	89
四、氧化反应	90
本章小结	93
习题	94
第九章 碳的链状化合物	98
第一节 烃	98
一、烷烃	98
二、烯烃和二烯烃	105
三、炔烃	114
第三节 烃的衍生物	121
一、烃的卤素衍生物	121
二、醇	125
三、醚	129
四、醛和酮	131
五、羧酸	135
六、酯	138
七、胺	140
八、酰胺	141
习题	143

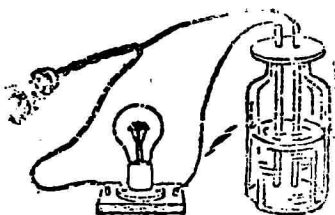
第十章 碳的环状化合物	150
第一节 脂环族化合物	150
一、脂环族化合物的概述.....	150
二、脂环烃的性质.....	151
三、脂环烃及其衍生物的制法.....	153
第二节 芳香族化合物	153
一、单环芳烃.....	154
二、芳香族含氧化合物.....	161
三、芳香族含氮化合物.....	173
四、芳香族的其它衍生物.....	183
五、多环芳烃及稠环芳烃.....	190
第三节 有机高分子化合物及其合成	197
一、高分子化合物的特性.....	198
二、高分子化合物的合成方法.....	199
习题	201

第六章 电解质溶液

第一节 电解质的电离

一、电解质和非电解质

什么是电解质？什么是非电解质？我们可以做如下的实验：如图 6—1 所示，先在容器中放入 NaCl 的水溶液，通电后可看到灯泡立即发亮；然后将容器中的食盐水换成酒精，通电后看到灯泡并不发亮。这一现象说明：有的物质（如食盐）在水溶液中能导电，而有的物质（如酒精）在水溶液中则不能导电。我们把凡是在水溶液里或加热熔化时能导电的化合物叫做电解质，而凡是在水溶液里或加热熔化时不能导电的化合物叫做非电解质。酸、碱、盐都是电解质，而蔗糖、酒精、烃及大部分有机化合物均属非电解质。



6-1

图 6—1 导电实验示意图

二、电解质的电离

电解质在水溶液中或加热熔化时，为什么能导电呢？下面我们以食盐和盐酸为例来说明。

我们知道，在食盐的晶体里含有钠离子(Na^+)和氯离子(Cl^-)，由于静电力的作用，它们互相吸引，又互相排斥，按一定的规则紧密地排列着，这些离子不能自由移动，因而干燥的食盐晶体不能导电。当食盐在水里溶解时，在水分子的作用下，减弱了钠离子和氯离子之间的吸引力，使食盐晶体离解成能自由移动的带电荷的钠离子和氯离子，因而食盐溶液能导电。

食盐晶体受热熔化时，由于离子运动速度随温度升高而加快，克服了带不同电荷的钠离子和氯离子之间的吸引力，产生了能自由移动的钠离子和氯离子，因而食盐在熔化状态也能导电。

不仅离子化合物在水溶液中或受热熔化时能发生电离，许多共价化合物如氯化氢等在水分子的作用下也能产生出自由移动的离子。如图 6—2。

在氯化氢分子中，氯和氢是以极性共价键结合的，共用电子对强烈偏向吸引电子能力强的氯的一方。当溶于水后，在水分子作用下共用电子对进一步向氯靠近，最后完全被氯吸引过去，形成了被水分子包围的、能够自由移动的 H^+ 离子和 Cl^- 离子。所以氯化氢的水溶液——盐酸也能导电。

蔗糖、酒精等非电解质与电解质有着不同的内部结构，它们在水溶液中不能离解成自由移动的离子，而是以单个分子均匀分布于溶液中，整个分子是不带电的，所以非电解质

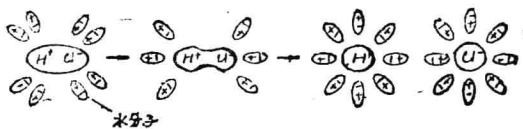


图 6—2 氯化氢电离示意图

在水溶液中或时熔化状态在均不能导电。

电解质溶解于水或受热熔化时，离解成自由移动的离子的过程叫做电离。电离过程并不是由于电流的作用而发生的，而是当电解质溶解在水里时就已经发生，由于离子的存在，溶液才能导电。

电解质的电离可用电离方程式表示：



离子可以是带电荷的原子，也可以是带电荷的原子团（如 OH^- 、 SO_4^{2-} ）。离子所带电荷一般可以根据它们在化合物中的化合价来判断。金属离子带正电荷，酸根离子带负电荷，所带正、负电荷数等于它们的化合价。在电解质溶液里，所有阳离子所带的正电荷总数和所有阴离子所带负电荷总数相等，所以整个溶液不显电性。

三、强电解质和弱电解质

盐酸和醋酸都是电解质，即在水溶液中都能导电，但是

当我们用相同浓度(如0.1N)的盐酸和醋酸分别做图6-1的导电实验时,可看到用盐酸做实验时的灯泡要比用醋酸做实验时亮的多。这说明相同浓度的盐酸的导电能力比醋酸强,即在相同条件下,盐酸电离出的离子数目比醋酸电离出的离子数目多,由此证明了不同电解质在溶液中的电离程度不同。因此,我们又可把电解质相对地分为强电解质和弱电解质。在水溶液中完全电离的电解质称为强电解质;在水溶液中部分电离的电解质称为弱电解质。强酸(如HCl、HNO₃、H₂SO₄)、强碱(如KOH、NaOH)和大多数盐(如NaCl、KNO₃)是强电解质;而弱酸(如H₂CO₃、H₂S、HNO₂)、弱碱(如NH₃·H₂O)以及大部分有机酸、有机胺等均属弱电解质。

四、弱电解质的电离平衡

强、弱电解质在电离程度上的差别,主要决定于电解质本身的性质,同时也与溶剂的性质有关,我们一般只讨论电解质在水中的电离情况。

强电解质在水溶液中完全电离,所以在强电解质的溶液中没有强电解质的分子存在,而完全以相应的离子存在,如在食盐水中只有Na⁺和Cl⁻离子,而没有NaCl的分子存在。

弱电解质在水溶液中只有一部分分子电离成相应的离子,而大部分仍然以分子形式存在,例如在醋酸溶液中,醋酸分子远远地多于已电离的离子。因为弱电解质的分子受极性溶剂分子(水分子)的影响较小,在电离为离子的同时,由于离子的运动,一部分离子发生碰撞又重新结合成分子,因此弱电解质的电离过程是一个可逆过程。如醋酸在水溶液

中电离，可表示如下：



HAc分子可电离成 H^+ 和 Ac^- 离子， H^+ 和 Ac^- 相互碰撞又可结合成HAc分子，当HAc分子电离成 H^+ 和 Ac^- 离子的速度与溶液中 H^+ 和 Ac^- 离子相互碰撞结合成HAc分子的速度相等时，溶液中未电离的分子与电离生成的离子的相对比例不再改变，此时我们称电离达到了平衡状态，即电离平衡。

强电解质在水溶液中完全电离，强电解质的电离过程是个不可逆过程，因而强电解质电离时不存在电离平衡。

五、弱电解质的电离平衡移动

电离平衡和化学平衡一样，也是一个动态平衡。当外界条件改变时电离平衡也要发生移动。例如在醋酸溶液中加入少量固体醋酸钠时，醋酸的电离平衡要向生成HAc分子的方向移动，即溶液中未电离的醋酸分子数相对地要增加。因为醋酸钠是强电解质，加入到溶液中后则完全电离，使溶液中 Ac^- 离子浓度增加， H^+ 与 Ac^- 离子碰撞机会增加，又有一部分 H^+ 和 Ac^- 离子结合生成了HAc分子，即电离平衡向形成分子的方向移动。

如果我们向醋酸溶液中加入少量的NaOH，则醋酸的电离平衡向着电离的方向移动，即又有一部分醋酸分子继续电离成 H^+ 和 Ac^- 离子，溶液中HAc分子数相对要减少。因为NaOH也是强电解质，在溶液中完全电离而生成大量的 OH^- 离子，溶液中的 H^+ 和 OH^- 互相碰撞而结合成水分子，使溶液中 H^+ 离子浓度减小， H^+ 与 Ac^- 离子碰撞结合成HAc分子的机会减少，HAc分子电离的多， H^+ 与 Ac^- 离子结合成

HAc分子少，总的结果，HAc分子数相对减少，即电离平衡向着电离方向移动。

总之，弱电解质的电离平衡是相对的、有条件的，当外界条件改变时，电离平衡和化学平衡一样也要发生移动，重新达到新的平衡。

六、电离度 (α) 和电离平衡常数 ($K_{\text{电离}}$)

1. 电离度 电离度即弱电解质的电离程度。当弱电解质在溶液里达到电离平衡时，溶液中已经电离的溶质分子数与原溶液中溶质分子总数的百分比称作为电离度。

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{溶液中溶质分子总数}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{已电离的溶质摩尔浓度}}{\text{溶液中溶质原始摩尔浓度}} \times 100\% \quad (6-1)\end{aligned}$$

例 6—1 18℃时，0.1M HAc 溶液里，平均每 10000 个分子中有 134 个分子电离成离子。

$$\text{则 } \alpha_{\text{HAc}} = \frac{134}{10000} \times 100\% = 1.34\%$$

电离度同溶液的浓度及温度有关。浓度减小，电离度增大，因为浓度小，离子相互碰撞而结合成分子的机会减少。温度升高，电离度相应增大。在温度、浓度相同时，电离度的大小可以表示弱电解质的相对强弱，电离度大的，电解质较强；电离度小的电解质较弱。

2. 电离平衡常数 ($K_{\text{电离}}$) 电离平衡常数 ($K_{\text{电离}}$) 是一个与溶液浓度无关的常数值，其值的大小只随温度的改变稍有变化。所以电离平衡常数 ($K_{\text{电离}}$) 表示在一定的温度下，弱电解质在不同浓度的溶液里达到电离平衡时，溶液

中电离所生成的各种离子浓度的乘积与溶液中未电离分子浓度的比值固定不变。以醋酸电离为例：



$$\text{平衡时, } \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_{\text{HAc}}$$

式中 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 、 $[\text{HAc}]$ 均为电离平衡时相应的摩尔浓度。25℃时，不同浓度的醋酸溶液中都存在着

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ 的关系。}$$

对于同一类型的弱电解质，电离平衡常数的大小比电离度更能表明其相对强弱。如25℃时， $K_{\text{HF}} = 6.6 \times 10^{-4}$ ， $K_{\text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5}$ 、可见氢氟酸比醋酸要强。

当电解质较弱时，如果 $\alpha < 5\%$ 或 $K_{\text{电离}} < 10^{-4}$ 时，电离度与电离平衡常数之间可用如下关系式近似表示：

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (6-2)$$

C——弱电解质的原始摩尔浓度。

强电解质在水溶液中完全电离，不存在电离平衡，因而也就没有电离平衡常数存在。强电解质在溶液中完全电离，电离度应当等于100%，但由于在强电解质的溶液中离子浓度较大，不同电荷的离子间由于静电引力而产生相互牵制作用，影响离子自由移动，由实验测得的强电解质的电离度一般均小于100%，我们把通过实验测得的强电解质的电离度称作表观电离度。表观电离度并不代表其实际电离度。一些常见的酸、碱、盐电离度见表6—1。

表 6—1 18 °C 时几种常见酸、碱、盐的电离度

电 解 质	浓 度 (M)	电 离 度 %	电 解 质	浓 度 (M)	电 离 度 %
酸 HCl	0.1	92	碱 KOH	0.1	89
HNO ₃	0.1	92	NaOH	0.1	84
H ₂ SO ₄	0.05	58	NH ₃ ·H ₂ O	0.1	1.3
H ₂ SO ₃	0.05	34	盐 KCl	0.1	86
HF	0.1	8.5	NaCl	0.1	84
CH ₃ COOH	0.1	1.3	AgNO ₃	0.1	81
H ₂ CO ₃	0.05	0.17	CH ₃ COONa	0.1	79
H ₂ S	0.05	0.07	Na ₂ SO ₄	0.05	69
HCN	0.1	0.01	CuSO ₄	0.05	40

第二节 离子反应

一、离子反应

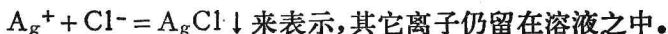
电解质在水溶液中都能电离出离子，因而电解质在溶液中的反应实质上是离子之间的结合或交换反应，这种反应就叫做离子反应。

在盛有氯化钠溶液、氯化铵溶液、盐酸溶液的三个试管中分别滴加硝酸银溶液后，我们马上可以看到在三个试管中都有白色沉淀生成，所发生的现象完全相同。这一现象如何来解释呢？原来在三个试管中装有的都是强电解质的溶液，

在溶液中它们都完全电离而以离子形式存在。



而在硝酸银溶液中, $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$, 当硝酸银溶液分别加入到三个试管中后, 在每个试管中的溶液里都含有四种离子, 其中都有 Ag^+ 和 Cl^- 存在, 而 Ag^+ 和 Cl^- 碰撞时立即结合成 AgCl 分子从溶液中析出, 所以在三个试管中都有白色沉淀生成, 其三个试管中的反应实质均可用:



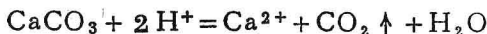
二、离子方程式

由实际参加反应的离子所组成的反应方程式叫做离子方程式。离子方程式不但能揭示出反应的实质, 而且它代表了溶液中同一类型的反应。例如, $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ 表示了可溶性的银盐和可溶性的氯化物之间的反应。

书写离子方程式时, 把在溶液中完全电离的物质写成离子形式, 把难溶物质、弱电解质和非电解质写成分子形式, 而未参加反应的离子则省略不写出。例如: 用离子方程式表示下列反应:

1. 氢氧化钠与氯化铁溶液反应的离子方程式可写成:
 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, 因为氢氧化钠和氯化铁在溶液中完全电离成 Na^+ 、 OH^- 和 Fe^{3+} 、 Cl^- 四种离子, Fe^{3+} 与 OH^- 离子碰撞生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出, 而 Na^+ 和 Cl^- 离子仍留在溶液中, 离子方程式不表示出来。

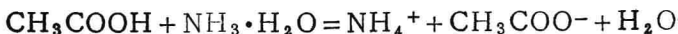
2. 石灰石和盐酸反应的离子方程式可写成:



因为石灰石中主要成份为 CaCO_3 是难溶于水的, 在离子

方程式中写成分子形式，盐酸是强电解质写成离子形式，反应中因 Cl^- 离子一直以离子形式留在溶液中，则可不表示出来。

3. 醋酸和氨水反应的离子方程式可写成：

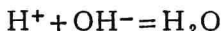


因为醋酸和氨水都是弱电解质，在溶液中大部分仍以分子形式存在，故写离子方程式时仍写成分子形式。

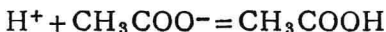
三、离子反应趋于完成的条件

1. 生成弱电解质（水、弱酸、弱碱）

例如：盐酸和氢氧化钠溶液反应生成弱电解质——水。

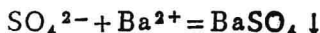


盐酸和醋酸钠溶液反应生成弱酸——醋酸。

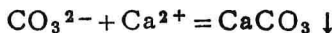


2. 生成难溶性物质

例如：硫酸钠溶液和氢氧化钡溶液反应生成白色沉淀——硫酸钡。

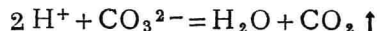


碳酸钠溶液和氯化钙溶液反应生成白色沉淀——碳酸钙。

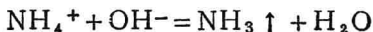


3. 生成气体

例如：盐酸和碳酸钠反应放出 CO_2 气体。



氯化铵溶液和烧碱溶液反应，加热时有 NH_3 气体放出。



总之，电解质溶液中的离子反应只要具备上述三个条件之一时，离子反应便能趋于完成。

四、溶度积

在初中化学中我们已经学习过，不同的物质在水中的溶解度不同，有些物质很容易溶解于水，例如： NaCl 、 KNO_3 、 NH_4Cl 等；有些物质在水中的溶解度较小，即微溶于水，例如： CaSO_4 、 Ag_2CrO_4 等；还有一些物质却很难溶于水，即我们所讲的不溶或沉淀，例如： AgCl 、 BaSO_4 、 CaCO_3 等，下面我们简单讨论一下难溶物质在溶液中的情况。

1. 溶度积

我们都知道， AgCl 是一种很难溶于水的物质，但是当我们在纯水中加入 AgCl 固体时，固体表面的 Ag^+ 和 Cl^- 在水分子的作用下，不断由固体表面进入溶液成为运动着的水合离子，这是我们所讲的溶解过程。已经溶解在溶液中的 Ag^+ 和 Cl^- 离子在运动中相互碰撞又回到固体的表面，以固体形式析出，这就是沉淀过程。在一定温度下，当溶解的速度和沉淀的速度相等时，即达到了溶解平衡，此时的溶液称作饱和溶液。在温度不变时，溶液中 Ag^+ 和 Cl^- 离子的浓度保持不变，为一常数值。因此，在温度不变时， AgCl 的饱和溶液中， Ag^+ 和 Cl^- 离子浓度的乘积也为一常数。

同理，在温度一定时，其它难溶物质的饱和溶液中，相应离子浓度的乘积均为常数。此常数称作难溶电解质溶度积常数，简称溶度积，用 K_{SP} 表示。 K_{SP} 和其它平衡常数一样，只随温度的改变而改变，当温度变化不大时， K_{SP} 数值的变