

064-170C8

中级自然科学丛书

溶液与电离

張式之編著



江苏人民出版社

• 內容提要 •

本書介紹溶液與電離的基本知識。首先介紹化學反應的速度和化學平衡，接着介紹溶液的溶解度，溶液的性質，以及怎樣根據它們計算溶質的分子量。在電離部分，介紹了電離學說、電離度、電離常數，並具體地討論了酸、鹼、鹽在溶液中的性質與反應。可供具有高中以上文化程度的讀者閱讀。

中學自然科學叢書

溶 液 與 電 離

張式之編著

*

江蘇省書刊出版營業許可證出〇〇一號

江 蘇 人 民 出 版 社 出 版

南 京 湖 南 路 十 一 號

江蘇省新華書店發行 南京前進印刷廠印刷

*

開本 787×1092 1/32 印張 4 15/16 字數 110,000

一九五九年九月第一版

一九五九年九月南京第一次印刷

印數 1—4,400

統一書號：13100·117

定 價：(7) 四角四分

責任編輯 孫云谷 責任校對 夏萊蒂

封面設計 余連如

54
Z

前 言

这本书是向讀者介紹溶液和电离的基础知識。溶液和电离的知識不仅在化学科学中是很重要的，而且在日常生活和工农业生产上也有着巨大的实际意义。

为了能比較深入地討論溶液和电离的理論，就需要先介紹一些化学平衡的基本概念，而为了讲清楚化学平衡，又不得不从反应速度說起。

胶体和絡合物也是与溶液和电离有关的部分，由于篇幅关系，在这本小冊子里只能从略了。

这本小冊子是供自学和进修之用，也可供教学普通化学时参考用。

編著者在編写中虽然注意了內容的科学性，但因水平所限，在这本小冊子里可能还有不少缺点，欢迎讀者批評指正。

张 式 之

目 录

第一章 反应速度	(1)
一、浓度对反应速度的影响	(4)
二、温度对反应速度的影响	(7)
三、催化剂对反应速度的影响	(9)
第二章 化学平衡	(19)
一、可逆反应的平衡状态	(19)
二、平衡常数	(22)
三、化学平衡的移动	(29)
第三章 溶液	(43)
一、溶液的基本概念	(43)
二、溶解度	(47)
三、溶液的浓度	(56)
第四章 溶液的性質	(69)
一、渗透压	(69)
二、溶液的蒸气压	(73)
三、溶液的沸点和冰点	(76)
第五章 电离	(85)
一、酸、硷和盐溶液的特殊性	(85)
二、电离学說	(91)
三、电离度	(98)
四、电离常数	(107)
第六章 酸、硷、盐和离子平衡	(117)
一、酸、硷和盐的性質	(117)
二、离子反应	(123)
三、离子平衡	(130)
四、水的电离和盐的水解	(138)

第一章 反应速度

这本书要向讀者介紹溶液和电离的基本理論。由于电离以及离子間的反应都是可逆反应，而溶解过程也是可逆的，因此在討論溶液和电离之前，有必要先介紹一些有关化学平衡的基础知識。这些知識在中学化学課本中是講得很少的。为了講清楚化学平衡，又需要从反应速度講起。

各种化学反应的速度是极不相同的。有些反应的速度是如此之大，以致可以說它們实际上是立刻完成的。不用說炸藥的爆炸了，我們在实验时所看到的在溶液中酸和硷的中和以及沉淀的产生，不也都是实际上立刻就完成的反应嗎？这些反应通常称为瞬間反应。相反地，另一些反应的速度却是較小的或是很小的，例如牛奶的变酸、食物的腐敗、鉄的生锈、岩石的风化，等等，完成这些反应所需的时间就要从好多小时到好多年了。这些都是所謂緩慢反应。

化学反应的速度有着重大的实际意义。如果炸藥分解的速度不大，炸藥就不会有現在这样大的用途了。如果水泥的硬結很慢，水泥就不可能在水面下也被用作建筑材料了。另一方面，如果橡胶很快地就变脆了，如果鋼鉄很快地就锈光了，它們还会有多大的用途呢？可見有些反应的所以有用，就在于它們的速度很大；而另一些反应的所以为害不大，就在于它們的速度較小。不但如此，对反应速度的研究还使人們有可能来控制反应速度，使自然更好地为人类服务。举一个例說，采用不同的原料，甚至參和适当的加料，人們已經能够制出硬結快慢不同的各种水泥了。

那么，为什么各种化学反应会有极不相同的速度呢？或者換句話說，是什么使得化学反应中有的快而有的慢呢？

(1) 首先，反应物质固有的性质决定着化学反应的速度。例如，活泼金属与活泼非金属的化合、强酸与强碱的中和等反应，一般都是快速反应，而许多有机化合物之间的反应，象酯化、硝化之类，却是缓慢反应。我們知道，物质的性质决定于物质的结构。不过目前來說，反应速度与物质结构之间的定量关系，人們还知道得很少。

(2) 其次，各种外界条件对反应速度也有影响。很容易理解，只有当反应物质相互接触时，反应的发生才成为可能。就同一反应來說，反应物质的接触机会愈大，反应速度也就愈大。正是这个道理，搖动和拌攪会加速液体与液体或液体与固体之间的反应。也正是这个道理，黑火药必須研細并拌勻；与酸作用时，鋅粉要比鋅粒快得多。反应物质分割得愈細，混和得愈均匀，它們之间的反应就进行得愈快。

物质在溶解状态中可算是分割得最細也分散得最均匀了。正因为如此，所以干燥的发酵粉可以保存，而一遇見水，就立刻猛烈地产生二氧化碳气体了。当然，溶液的浓度愈大，反应物质的接触机会也愈大，从而反应速度也愈大。所以就溶液中进行的反应來說，溶液浓度对反应速度的影响是很重要的。

不难理解，气体的压强愈大，則气体分子愈密集，也就是气体的浓度愈大。所以对于气体來說，压强的增减和浓度的增减是一致的；对于气体间的反应來說，压强对反应速度的影响其实也就是浓度对反应速度的影响。

(3) 在影响反应速度的外界条件中，温度同样是很重要的。我們都有这样的經驗，只要把容器稍稍加热，其中所发生

的反应就会加快許多。在日常生活中，人們也有这类經驗，例如，夏天要把食物保存在冰箱中，冬天要把发酵的面团放在温暖的地方。温度对反应速度的影响，不仅是接触机会的关系，而且还有其他原因。

(4) 还有一个影响反应速度的重要条件，就是催化剂。許多化学工业，例如氨的合成和制造硫酸的接触法，都是非用催化剂不可的。就拿實驗室中氯酸钾分解时所用的二氧化錳为例来看，催化剂对反应速度的影响也是显而易見的。

(5) 此外，还有一些外界条件也会影响反应速度，例如，見光可以加速氯与氢的化合，也可以加速卤化銀的分解，无声放电可以促使氧气轉变为臭氧，等等。

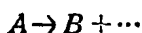
由此可見，不少外界条件可以影响化学反应的速度，其中以浓度、温度和催化剂为最重要，下面还要进一步討論这三种条件对反应速度的影响。

在进一步討論之前，少不得要說明一下反应速度是怎样表示的。在化学动力学中，反应速度用单位時間內物质浓度的变化来表示。浓度一般用每升中的克分子数（克分子数 = 克数 ÷ 克分子量）来表示；時間則用分或时为单位。例如，在 200 毫升溶液中原来有某溶质 0.4 克分子；經過 5 分鍾后，由于某种化学反应的进行，这溶质的量变成 0.3 克分子了。那么，在这一段時間內，这反应平均每分鍾的速度（反应速度总是不断地随着反应的进行而变化的）就是：

$$\frac{0.4 - 0.3}{5} \times \frac{1000}{200} = 0.1 \text{ 克分子/升}$$

一、浓度对反应速度的影响

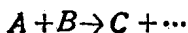
既然反应速度是用单位时间内作用物浓度的变化来表示的,那么,就单分子反应(例如单个分子的分解)来说,不难理解,如果作用物的浓度加倍(也就是在相同体积中作用物的分子数加倍),反应速度也就要加倍(也就是在相同时间内相同体积中发生反应的分子数加倍)。就



这个类型的反应来说,反应速度与作用物的浓度成正比,即:

$$v = k[A]$$

式中的 v 表示反应速度, $[A]$ 表示作用物 A 的克分子浓度,而 k 是比例系数,称为速度常数。因为当 $[A] = 1$ 时, $v = k$, 所以速度常数表示作用物的性质对反应速度的影响。就某一反应说,在一定温度时, k 是一个常数。就



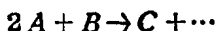
这个类型的反应来说,很明显,只有当 A 与 B 碰撞时,反应才成为可能。 A 或 B 在空间某一点上出现的或然率,各与其浓度成正比,即 $w_A = a[A]$, $w_B = b[B]$ 。或然率的理论指出,独立的诸事物同时存在的或然率等于它们的或然率的乘积。因此,在单位时间内 A 与 B 碰撞的总数是 $u = w_A w_B = a[A]b[B]$ 。只能设想,并不是所有的碰撞而只是其中的一部分 (α), 才能成功地引起化学反应。因此,反应速度是 $v = \alpha u = \alpha ab[A][B]$ 。将 α 、 a 、 b 等常数合并为一个常数 k , 就得到:

$$v = k[A][B]$$

这里的速度常数 k 表示 A 与 B 相互作用的趋势对反应速度的

影响。

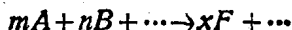
这样的推导方法同样适用于多分子反应。因此就



来说，

$$v = k[A][A][B] = k[A]^2[B]$$

而就



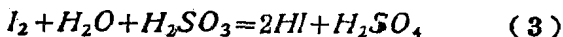
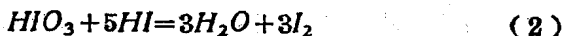
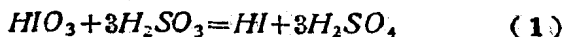
来说，

$$v = k[A]^m[B]^n \dots$$

此即最后(1867年)由古尔得堡(Guldberg)和伐格(Waage)得出的所谓克分子浓度定律或质量作用定律的普遍公式。所以普遍地讲，反应速度与诸作用物浓度的乘积成正比，这些浓度的指数分别等于该反应的化学方程式中相应各项的系数。

在这里，可以顺便提到一个有趣的测定反应速度的实验。在高玻璃筒内，将20毫升的稀亚硫酸溶液(1份饱和二氧化硫溶液用30份水稀释)加入400毫升的含有少许淀粉的稀碘酸溶液(8或16毫升的2%碘酸溶液用水稀释)中，并混和均匀。若干分钟(要测定准确时间)后，筒内溶液突然变成蓝色。

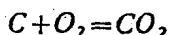
这是什么道理呢？原来在筒内溶液中，一个接一个地发生着三个连续反应，如下列方程式所示：



其中的反应(2)所生成的 I_2 遇着淀粉，能使溶液变成蓝色。但是，反应(2)不如反应(3)进行得快。只有在反应(1)完成后，即 H_2SO_3 不再存在时，反应(3)才无从发生，从而反

应(2)才能生成 I_2 并保存下来,而使溶液变成蓝色。所以溶液不是立刻变成蓝色,也不是逐渐变成蓝色,而是经过一定时间后突然变色的。这一段时间就是 H_2SO_3 氧化完毕所需的时间,因为所用的 HIO_3 是过量(超过相等当量数)的。如果将 HIO_3 的浓度加倍来重做这个实验,那么,只要一半时间;溶液就变成蓝色了(即反应速度加倍了)。所以可以用这个实验来验证浓度对反应速度的影响。同样地,也可以用这个实验来验证温度对反应速度的影响,只要用电热器把溶液加热到所需的温度就行了。

应该指出,上述反应速度对作用物浓度的依赖关系,适用于参加反应的气体或溶质,但不能推广到参加反应的固态物质上去。这是因为固态物质仅在其表面上发生作用,因而反应速度只与其表面的大小(不是浓度)有关。如果作用物中除去气体或溶质外尚有固态物质,那么,反应速度仅随气体或溶质的浓度而变化。例如:



所示反应的速度,只与氧气的浓度成正比,即

$$v = k [O_2]$$

正是这个原因,碳在氧气中燃烧要比在空气中快得多。

就气体来说,在反应速度的关系式中,也可以不用浓度而改用压强(混和气体则用各自的分压)。前面已经说过,气体压强的增减和浓度的增减是一致的。这一点可以再用气体定律(物理学中讲到)来论证。从 $pV = nRT$,可以得到:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

由于 n/V 所表示的正是克分子浓度,又得到:

$$p = RT \times \text{克分子浓度}$$

很明显，在固定温度时 (RT 是常数) 气体的压强正好与浓度成正比。再以碳的燃烧为例，反应速度又可以表示为：

$$v = k' p_{O_2}$$

式中的 k' 与 $v = k [O_2]$ 中的 k 当然是不相等的。

二、温度对反应速度的影响

温度对反应速度的影响是很大的。例如，氢与氧的混合物在通常条件下可以认为是并不发生相互作用的。由实验测得，在 $400^\circ C$ 时氢与氧的完全化合需 80 天；在 $500^\circ C$ 时需 2 小时；在 $600^\circ C$ 时则发生爆炸反应，也就是瞬间反应。一般地说，温度每升高 $10^\circ C$ ，多数反应的速度约增大到 2 至 4 倍。每升高 $10^\circ C$ 时反应加速到的倍数，称为反应速度的温度系数。以反应速度的温度系数等于 2 为例，不难算出，如果 $0^\circ C$ 时反应在 10 分钟内完成，那么 $100^\circ C$ 时它在 0.6 秒内就可以完成了 ($2^{10} = 1024$)。相反地， $100^\circ C$ 时在 10 分钟内可以完成的反应， $0^\circ C$ 时就要在 7 天左右的时间内才能完成。这样就容易理解，为什么很多在高温时进行得很快的反应，在常温时却进行得很慢，甚至好象不在进行一样。

温度对反应速度会有这样大的影响，仅仅用温度升高时分子间的碰撞次数增加来解释，还是远远不够的。例如，作为反应速度的温度系数等于 3，则当温度升高 $100^\circ C$ (例如从 $0^\circ C$ 升高到 $100^\circ C$) 时，从经验式：

$$v_2 = v_1 n^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

可以算出，反应速度将增大到五万九千余 ($3^{10} = 59049$) 倍。但

是根据分子运动論，分子的平均动能与绝对温度成正比，也就是单位時間內分子碰撞的次数（即分子的运动速度）与绝对温度的平方根成正比，那么，碰撞次数却只能增加到：

$$\sqrt{373} \div \sqrt{273} = 1.2 \text{ 倍。}$$

由此可見，温度对反应速度的影响必然尚有其他原因。我們知道，气体分子的运动速度是非常大的，例如，氢分子在标准状况下的平均速度每秒約为 1 哩。这可以从分子运动論的

基本公式 $PV = \frac{1}{3} mnv^2$ 算出如下：

$$v = \sqrt{\frac{3PV}{mn}} = \sqrt{\frac{3 \times 1033.3 \times 980.6 \times 22400}{2.016}} = 183780 \text{ 厘米/秒}$$

如果分子間的每一次碰撞都会引起化学反应，那么，所有气体之間的反应就将全是瞬間反应了，而事实并非如此。由此可見，并非分子間的每一次碰撞都会引起化学反应，而只有其中的若干次所謂有效碰撞才能成功地引起化学反应。那么，为什么有效碰撞就能引起化学反应呢？我們又知道，在数目非常巨大的分子中，总有一部分分子，它們所具有的能量高于平均能量，正象另有一部分分子，它們所具有的能量低于平均能量一样。可以設想，只有这些含能量特多的所謂活化分子，才能发生有效碰撞，活化分子可能就是具有較大动能的分子。但是对于活化分子來說，主要地其中的若干电子可能不是处于正常状态，而是处于某一較高的能級。此外，其他內部結構（原子核間的距离等）对正常状态发生差异的分子，可能也是活化分子。在所有这些情况下，分子的額外能量就引起它們高度的化学活泼性。如果温度的稍稍升高却大大地增多活化分子的数目，那么，温度对反应速度就将发生很大的影响了，这就是温度影响反应速度的主要原因。

活化分子所具有的多于平均能量的这一部分能量，称为活化能。活化能可以通过与其他具有较大能量的质点碰撞而获得，也可以由辐射能转变而成。虽然活化能总归是需要吸入的，但是在活化分子所产生的化学反应之中，却有的是放能的，也有的是吸能的，如下图所示：

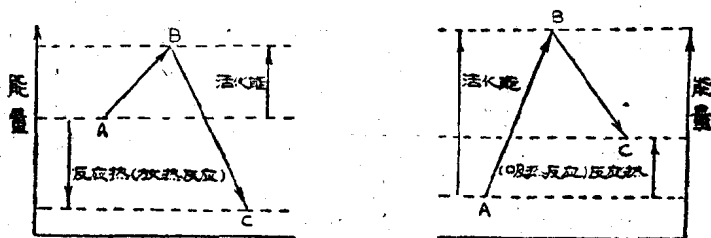


图1 活化能与反应热

参加不同反应的分子所须具有的活化能是不相同的。活化能的大小是决定反应速度的基本因素。活化能愈大，在给定温度时具有它的分子就愈少，反应也就愈慢。照例，在通常温度时需要活化能小于 10 千卡每克分子的反应，进行得非常快；而需要活化能大于 30 千卡每克分子的反应，进行得非常慢（在通常温度时分子的平均动能仅约为 0.85 千卡每克分子）。又反应速度的温度系数也依赖于活化能的大小。在通常温度时，活化能为 14、21 和 28 千卡每克分子，相应于反应速度的温度系数为 2、3 和 4。说到这里，可以进一步理解，为什么质量作用定律公式中的速度常数 k 既随反应的不同而不同，又随温度的不同而不同了。

三、催化剂对反应速度的影响

早在十九世纪初就已经发现多种所谓局外物质对反应速

度的影响了。柏齐利阿斯 (Berzelius) 最先 (1835 年) 提議称这些物质为催化剂。今天來說,人們称之为催化剂的物质,是能够改变其他物质的反应速度,而本身虽則直接参加反应,却在反应之后保持原量,而且在化学方面并没有改变的物质。按照这个定义,应该指出,对于那些在沒有催化剂时本来不能进行的反应,催化剂并不能使它們进行。例如,在沒有二氧化錳时,氯酸钾本来就能分解成氧和氯化钾的,不过慢些而且还要在較高温度下罢了。即使在沒有催化剂时看来反应似乎不在进行,但也証明了反应还是在进行的,不过速度小得无法衡量而已。还要指出,催化剂一般是增大反应速度的,但也有减小反应速度的催化剂。减小反应速度的催化剂可以称为負催化剂或阻化剂 (Inhibitor)。有关阻化剂的問題,下面还要討論。

还要指出,适用于一切反应的万能催化剂是沒有的,換句話說,催化剂具有高度的特殊性和严格的选择性,而且直到現在,化学科学尙未能断定,究竟是某一催化剂的哪些性质使它适合于某一反应。例如就制造硫酸的接触法來說,除开鉑之外,黄铁矿殘渣(含有杂质 CuO 的 Fe_2O_3) 和鉬酸銀 (Ag_3VO_4) 也都是良好的催化剂。在这些催化剂中,第一种是金属,第二种是氧化物的混和物,第三种是盐,在它們之間并无共同之处。正因为如此,选择适合于某一反应的催化剂,往往是一件非常复杂的工作。有关催化剂和催化作用的定量規律,目前可以說的为数更少。已經确立了的規律只有:

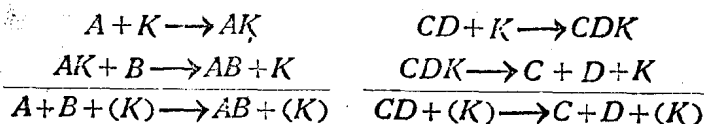
1. 在均匀介质中,催化作用与催化剂的浓度一般地成正比。
2. 催化剂同等程度地改变可逆反应中正逆两个反应的速度。

講到这里，可以轉向催化劑究竟怎样影响反应速度的問題了。現在公認催化作用可以分为两类，即单相的(均匀的)催化作用和多相的(不均匀的)催化作用。前者的特征是催化劑和所有反应物质都是气体，或者都是溶质，象制造硫酸的鉛室法便是一个例子。相反地，制造硫酸的接触法却是后者的例子，因为它用固态的催化劑来加速那些气态物质之間反应的。

单相催化作用通常是用中間产物学說来解释的。按照这个学說，原来进行得很慢的反应，如下列方程式所示：

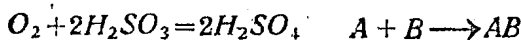


可以由催化劑与反应物来形成不稳定的中間产物而大大地加快起来(速度常数 k 自然有所改变)，如下列方程式所示：

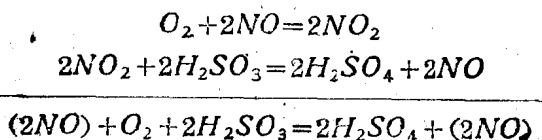


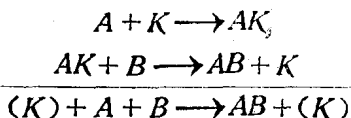
这就可以看到，在反应之后催化劑并没有发生任何化学的改变；同时，催化劑所参加反应的速度是与催化劑的浓度成正比的。而且在許多单相催化作用中，由催化劑与反应物所形成的中間产物已被实验証明。可以举制造硫酸的鉛室法为例，如下列方程式所示：

緩慢反应：



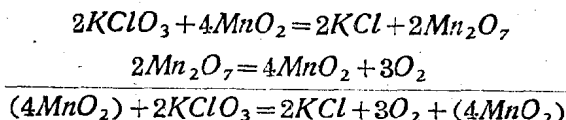
快速反应：



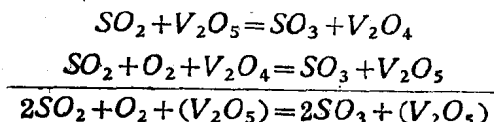


单相催化作用在生物学中也具有重大的意义。动植物体内所含有的各种酶，便是许多生命过程的催化剂。

某些多相催化作用也可以用中间产物学说来解释。例如已经确知，加速氯酸钾分解的二氧化锰晶体，在反应之后变成了细软的粉末。这个例子可以用方程式来表示如下：



在这里，所形成不稳定的 Mn_2O_7 （或 MnO_3 ）就是中间产物。又如接触法制造硫酸所用 V_2O_5 的催化作用，也可以用方程式来表示如下：



但是在多相催化作用中，特别当催化剂是固体而反应物是气体或溶液时，起主要作用的却是吸附作用，即反应物的分子被催化剂的表面吸住。在催化剂表面上反应物浓度的增大，固然就要增大反应速度，但是影响反应速度的主要原因，却是在催化剂表面力场的作用下被吸附分子活泼性的提高，也就是反应物中活化分子的增多。

从能量的观点来看，反应的加速（也就是速度常数 k 的改变）是由活化能的降低所引起的。例如，碘化氢分解反应的活化能在没有催化剂时是 44 千卡每克分子，而在有金属的金存在时便降低到 25 千卡每克分子了。这种能量降低，正是由于

在催化剂表面力场的作用下被吸附质点的内部结构离开了它们的最稳定状态。門捷列夫曾經說过（1886年）：“在物体相接触的各点上，分子中原子的内部运动状态发生变化，而这种内部的运动就决定化学反应”。泽林斯基又发展了門捷列夫的意见，他认为在催化剂的影响下，反应物分子形状的改变以及分子中价键的改变有着重要的意义。可以设想，反应物的分子与催化剂表面的原子暂时结合，好象也形成了一薄层一个分子深的組成近乎一定的中間产物。例如，当一层氧被吸附在灼热的鎢絲上时，每个表面的鎢原子除了与相邻的鎢原子共有电子对外，也与氧原子共有电子对。正因为如此，好的催化剂不但应该是高度多孔的或細碎的，这样才有最大的表面；而且还要是具有极細的裂縫的，这样才有如此的表面原子，它們除去与相邻的表面原子共有电子对外，尚有自由价键或未曾用到的电子对，可以用来与反应物分子暂时结合。被吸附的分子或其中的原子，除去发生变形和价键的改变外，还会在催化剂的表面上移动，从而产生新的分子，即生成物的分子。这就是催化作用的吸附学說。

因此在催化剂的表面上，經常既有反应物又有生成物被吸附着，不过后者不断地被前者从催化剂的表面上排除掉。如果反应产物被牢固地吸附着，那么，催化剂就变成不能再用了，也就是催化剂因此中毒了。事实上，倒不是生成物而是反应物中的某些杂质，常常成为催化剂的毒物（*Catalyst poison*）。例如 HCN 、 H_2S 以及 As 、 Se 、 Te 等的化合物，对于铂催化剂来说，就是这样的毒物。毒物的作用或者是由于牢固地被吸附，或者是由于化学的相互作用，从而遮盖了催化剂的表面。正象催化剂本身一样，毒物的作用也是很独特的，它会使一种催化剂表面中毒，而并不使別种催化剂表面中毒；有时