

华东师范大学函授教材

无机化学讲义

(第四册)

华东师范大学化学系 編
无机化学教研組

614

华东师范大学函授部

华东师范大学函授教材

无机化学讲义

(附学习指导书)

第四册

华东师范大学化学系无机化学教研组编

江苏工业学院图书馆
藏书章

华东师范大学函授部

目 录

第九章 电解質溶液与离子平衡	1
§9—1 酸、硷、鹽溶液的性質	1
§9—2 电离学說	3
§9—3 电解質在溶液中的电离过程	7
§9—4 电离度	12
§9—5 电解質的强弱及其离解	15
§9—6 弱电解質的电离常数	22
§9—7 强电解質在溶液中的情况	26
§9—8 离子平衡的移动 同离子效应	28
§9—9 溶度积	30
§9—10 离子反应和离子反应方程式	35
§9—11 水的电离	39
§9—12 緩冲溶液	45
§9—13 鹽的水解	47
学习法指导	53
参考書	55
习题	55
第十章 氮族元素 固定氮工业	58
§10—1 氮族元素的通性	58
§10—2 氨的性質与用途	59
§10—3 銨鹽及其檢定	64
§10—4 氨的衍生物	65
§10—5 氨的工业制法——合成氨工业	69
§10—6 制取氨的其它方法	77
氮的含氧化合物	80

§10—7 氧化二氮 N_2O	81
§10—8 氧化氮 NO	81
§10—9 二氧化氮及四氧化二氮 NO_2 及 N_2O_4	83
§10—10 三氧化二氮及亚硝酸 N_2O_3 及 HNO_2	85
§10—11 五氧化二氮 N_2O_5	86
§10—12 硝酸的工业生产	87
§10—13 硝酸的性质及用途	103
§10—14 硝酸盐的性质及硝酸根离子的鉴定	106
§10—15 氮肥 氮在自然界中的循环	107
§10—16 磷的制取磷的性质与用途	119
§10—17 磷的氢化物	122
§10—18 磷的其他非金属化合物	123
磷的含氧化合物	124
§10—19 磷的氧化物	124
§10—20 磷的含氧酸及其盐类	126
§10—21 磷肥	131
砷付族	134
§10—22 砷付族元素的存在, 性质及用途	134
§10—23 砷付族元素的化合物	136
§10—24 含砷杀虫剂	142
学习法指导	144
参考书	146
习题	146
 第十一章 碳族元素 硅酸盐工业	 149
§11—1 碳族元素的通性	149
§11—2 自然界中的碳	153
§11—3 煤	150
§11—4 碳的同素异性体	150
§11—5 吸附作用	156

§11—6 二氧化碳 碳酸及碳酸鹽	160
§11—7 一氧化碳	163
§11—8 碳的其他重要化合物	164
§11—9 化学反应的热效应 盖斯定律	167
§11—10 硅	173
§11—11 二氧化硅 硅酸及硅酸鹽	175
硅酸鹽工业	178
§11—12 玻璃工业	178
§11—13 陶瓷工业	181
§11—14 耐火材料	182
§11—15 水泥工业	184
学习法指导	189
参考書	190
习题	191
第十二章 金屬总論	193
§12—1 金屬的分类和它們在现代工业发展的重要性	193
§12—2 金屬的物理性質——金屬的結構	194
§12—3 金屬的化学性質, 金屬的活潑性	198
§12—4 原电池	199
§12—5 金屬的电极电位	202
§12—6 电解与电鍍	208
§12—7 金屬的腐蝕	214
§12—8 防止腐蝕的方法	220
§12—9 金屬的冶煉	223
学习法指导	228
参考書	230
习题	230

第九章 電解質溶液與離子平衡

§ 9-1 酸、鹼、鹽溶液的性質

在上一章討論非電解質溶液的性質時，曾經指出：非電解質稀溶液的滲透壓力、蒸汽壓力下降以及隨之而引起的冰點下降、沸點上升等性質的變化是與溶質的克分子濃度近似地成正比。根據溶液的濃度，應用范特-荷甫理論或拉烏爾定律就可以將這些數值計算出來，而且計算結果與實驗所得的數值是相符合的。但是，如果對酸、鹼、鹽溶液也進行同樣考察時，結果發現，這些物質的溶液的性質並不符合於定律的要求，而且從實驗方面測得的數值總是大于根據定律計算所得的數值。

例如，當 0.1 克分子的食鹽溶解於 1000 克水中時，實際測得其冰點下降為 0.345°C ，然按拉烏爾定律計算所得的數值，却為：

$$\Delta t = 0.1 \times 1.86 = 0.186^{\circ}\text{C}$$

為此，實際測得的冰點下降的數值就為理論計算值的 $\frac{0.345}{0.186} = 1.859$ 倍。這種與理論不符的現象，普遍見於通常稱為電解質的酸、鹼、鹽的溶液。

我們知道，非電解質稀溶液的滲透壓力是按下式來確定的：

$$P_{\text{計算}} = CRT$$

然而從實際觀察到的，酸、鹼、鹽溶液的滲透壓力大于上式計算所得的數值，為了使上式對酸、鹼、鹽溶液也能同樣適用，就必須在式中乘入一個大于 1 的校正系數 i ，

$$P_{\text{觀察}} = iP_{\text{計算}} = iCRT$$

系數 i 稱為等滲系數。顯然， i 是等於滲透壓力的觀察值大于計算值的倍數。

$$i = \frac{P_{\text{觀察}}}{P_{\text{計算}}}$$

每一溶液的等渗系数 i ，都可用实验方法来测定。范特-荷甫曾经测定各种溶液的等渗系数 i ，而且指出，当某一溶液的渗透压力的观察值大于理论计算值若干倍，那么，它的冰点降低，沸点上升的观察值也大于其理论计算值约略相同的倍数，因而系数 i 也同样可以应用到冰点下降或沸点上升的公式中。

$$\Delta t' = iKC$$

设用 P' 、 $\Delta t'_{\text{冰}}$ 、 $\Delta t'_{\text{沸}}$ 分别表示酸、硷、盐溶液的渗透压力、冰点下降、沸点上升的实验观察值；而用 P 、 $\Delta t_{\text{冰}}$ 、 $\Delta t_{\text{沸}}$ 表示相应的理论计算值，则系数 i 可用下式表示之：

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{\text{冰}}}{\Delta t_{\text{冰}}} = \frac{\Delta t'_{\text{沸}}}{\Delta t_{\text{沸}}};$$

这样，系数 i 的值，实际上就可用测定酸、硷、盐溶液的任一性质的方法来决定，但是通常是用冰点下降的实验结果来求算。

在 9-1 表中列出了数种酸、硷、盐溶液在不同浓度下测定的系数 i 的值。这些数值就是根据冰点下降值求得的。

表 9-1 数种酸、硷、盐溶液的系数 i 的值

	重 量 克 分 子 濃 度				
	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005
KCl	1.861	1.885	1.1918	1.943	1.963
KOH	1.865	1.926	1.967	1.983	1.995
HCl	1.917	1.933	1.957	1.975	1.991
K ₂ SO ₄	2.459	2.570	2.713	2.798	2.857
ZnCl ₂	2.579	2.666	2.771	2.845	2.913
H ₂ SO ₄	2.216	2.316	2.467	2.591	2.719

从表中所列数据可以看出，各种酸、硷、盐溶液的系数 i 的值都随溶液的稀释而增大，即溶液越稀， i 值越大。但对于某一类型的电解质来说，都有它一定的最大值。当溶液极稀时，各种不同类型物质的 i 值分别趋近于极限值 2、3、4 等整数。例如，表中上面三种物质，都是 1-1 价的，属于同一类型，当它们的溶液充分稀释时， i 的极限值为 2；

下面三種物質是屬於1—2價或2—1價類型的，它們的 i 的極限值則為3。

這樣看來，酸、鹼、鹽溶液的滲透壓力都是大於理論計算值的，而且所有的倍數隨着溶液的稀釋逐漸接近於整數。怎樣來解釋這種現象呢？我們可以再來看看各種物質的溶液的導電性。

從溶液的導電性的研究，發現酸、鹼、鹽的水溶液一般都能夠導電，而且具有高於理論值的滲透壓力；在一定濃度下，溶液的導電度越大，而它的滲透壓力也就越大大於理論計算值。另一方面，酒精、甘油、糖等的水溶液不能導電，卻具有正常的滲透壓力。

顯然，酸、鹼、鹽溶液的導電性和這些溶液不符合范特-荷甫理論及拉烏爾定律的情形之間存在着某種關係。我們知道，溶液的滲透壓力是與溶液中單位體積內所含溶質的質點數成正比的，酸、鹼、鹽溶液具有過高的滲透壓力，很自然可以想到，這些物質溶解在水中時，它們的分子已分解為更小的質點，由於質點數增加，所以它們具有過高的滲透壓力。同時我們又注意到，無水酸及固態的鹽和鹼都是電的不良導體，純水也幾乎不能導電（導電能力很小），可是酸、鹼、鹽的水溶液卻能導電，由此更可推想，酸、鹼、鹽溶於水中時，一定是發生了某種變化，才使所得的溶液具有導電性。

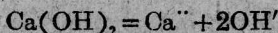
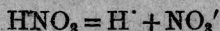
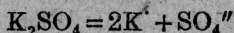
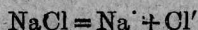
其水溶液能夠導電的物質，通常稱為電解質。各種酸、鹼、鹽都是電解質。當電流通過電解質溶液時，在兩極附近常發生變化，並有產物析出。所析出的產物，在陽極部分總是金屬或氫；在陰極部分總是酸根或氫氧根放電後的產物。這種因電流通過電解質溶液所發生的化學過程，就稱為電解。

§ 9-2 電離學說

在上述實驗事實基礎上，瑞典化學家阿累尼烏斯(S. A. Arrhenius, 1859—1927)於1887年提出了電離學說，將電解質溶液的導電性以及這些溶液的滲透壓力等大於理論計算值的現象聯繫起來，給出了合理的解釋。

阿累尼烏斯電離學說的基本概念可以歸納成如下幾點：

(1) 当电解质溶于水时，它们的分子便或多或少地分解成为两种带相反电荷的质点。一种带正电荷的质点，称为正离子；另一种带负电荷的质点，称为负离子。电解质在溶液中离解为离子的过程称为电离，用以表示电离过程的方程式，称为电离方程式。下面是一些酸、硷、盐电离的例子：



从上述方程式中可以看出，每一电解质离解后所生成的正离子数目和负离子数目，虽然有的相等，有的不相等；但是每一溶液中所有正离子所带正电荷的总和与所有负离子所带负电荷的总和却是相等的，因此，整个溶液仍然保持电中性。

(2) 离子带有电荷，与中性原子或中性分子的性质不同。例如，气态氢很难溶解于水，但氢离子却可大量地存在于水溶液中；又如，金属钠能与水起剧烈作用，生成氢氧化钠，而钠离子却没有这样的作用。此外，有些离子如 SO_4^{2-} 和 OH^- 则只能存在于溶液中，象这样组成的中性分子尚未发现过。

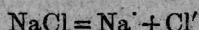
(3) 当电流通过溶液时，正、负离子便沿着两个相反的方向移动，正离子向阴极移动，负离子向阳极移动，因此前者又称为阳离子，后者称为阴离子。离子在电极上失去电荷，变为中性原子或原子团，原子或原子团从溶液中游离出来，或者继续变化而成为新的物质。

阿累尼乌斯理论的极重要的地方，是他确定了电解质的离解，并不是由于电流的影响才发生的，而是在电解质溶于水时就已经发生了。由于离子的存在，溶液才能导电，不是导入电流后才产生离子。电流对于溶液的作用，仅仅是使离子移向电极，并在电极上放电，进行电解作用而已。

应用电离学说，关于电解质溶液的性质和它的导电性就不难解释。

首先来看电解质溶液的渗透压力，冰点下降等数值大于理论计算值的原因。按照电离学说的观点，电解质溶于水时，它的分子离解成

為離子，溶液中溶質的質點總數增加了，因而滲透壓力增大，其他一切與溶質的質點總數相關的性質也都同樣地增大。例如，拿NaCl的溶液來說，它在溶液中離解成為氯離子和鈉離子。



這樣，離解前的一個質點現在變為兩個質點。當氯化鈉全部離解時，溶液中就產生了兩倍的質點，所以它的滲透壓力也就應為理論值的兩倍。又如離解後能夠生成三個離子的電解質（如 ZnCl_2 ），當它全部離解時，溶液中可以產生三倍的質點，故其滲透壓力也應為理論值的三倍。如果不是全部離解，只有部分離解，那麼，溶液的滲透壓力就會有一中間數值。所以當范特-荷甫的滲透壓力公式，應用於電解質溶液時，就必須乘上一個校正係數 i 。當溶液極稀時，電解質幾乎全部離解，所以係數 i 便接近於整數。

電解質溶液的導電性也同樣可用電離學說來說明。電解質溶液的導電機構與金屬的導電機構不同。在金屬導體中的電流是由電源的負極向正極移動的电子流。在金屬結構中包含有：中性金屬原子、金屬離子和自由电子。這些电子很容易從一個原子轉移到另一個原子。在沒有外界電場作用時，自由电子是向着各個方向移動的；當金屬導線接連到電源的正、負兩極時，這時有了外界電場的作用，自由电子便沿着導線由負極移向正極。由於電源的負極聚集較多的电子，电子便不斷從負極向導線輸入，同時又由正極拉走，這樣，在導線上就形成了不斷的电子流。

電解質溶液的導電機構與此不同。當電解質溶液中插入兩個與電源相連接的電極時，在這兩個電極間隔開了一層溶液，由於水本身不是導體，电子在水中不能象在金屬導線中一樣由陰極移到陽極，因此，在電極與溶液的交接處，導電的機構便發生了變化。

在電解質溶液中存在有帶電荷的離子。在沒有外界電場的作用時，這些離子向着各個方向無秩序地運動着。當溶液中插入兩個與電源相連接的電極時，溶液中的正、負離子因受了電極的吸引或排斥，便立刻沿着兩個相反的方向移動，正離子向陰極移動，負離子向陽極移動。正離子到達陽極後，從陰極取得电子成為中性原子；同時負離子將自己的

电子交给阳极也成为中性原子或原子团。如果电解质是氯化铜(CuCl_2)的话,那么,铜离子(Cu^{++})便在阴极取得电子成为金属铜析出;氯离子(Cl^-)在阳极给出电子成为中性氯原子,两个氯原子再结合为氯分子放出。

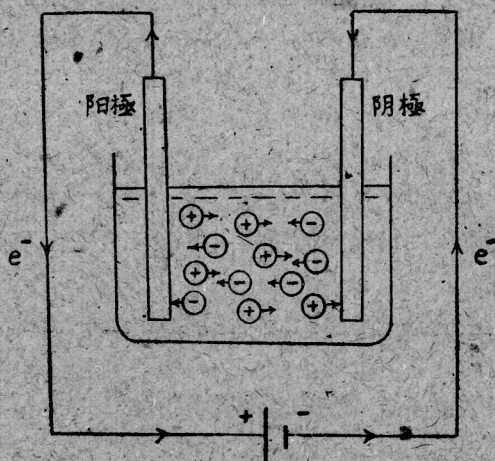


图9—1 电流通过电解质溶液的机构

由此便十分明显,电解质溶液导电时,在溶液中移动的不是电子,而是正、负两种离子。由于电子不断地从阴极移给正离子,再由负离子转移给阳极,因而在连接电源两极的导线中便保持了电子的不断流动。在电极与溶液的交接处,导电机构发生变化,离子在此放电,所以在两极附近总是伴随有化学变化发生。

电解质溶液导电既然是依靠离子的移动来实现,所以不含离子的溶液也就不能导电。

各种离子在溶液中移动的速度是不同的。离子移动的速度除了与离子的性质有关外,也和温度、介质的粘滞性及电压等有关。温度愈高和电压愈大时,离子移动愈快。因此,电解质溶液的导电性照例是随温度升高而增加,这一点与金属导体不同,金属的导电性是随温度升高而减小的。在各种离子中以氢离子的移动速度为最大,可是它的移动仍然

是很慢的,在温度 18° 和电压降为1伏特/厘米的情形下,一分鐘祇移动0.2厘米。在相同条件下,某些其他离子的移动速度列如下表。

表 9-2 在 18°C 及电压降为1伏特/厘米时数种離子的移动速度

离 子	速 度 (厘米/秒)
H^+	32.4×10^{-4}
K^+	6.6×10^{-4}
Ba^{++}	5.7×10^{-4}
Na^+	4.5×10^{-4}
OH^-	18.0×10^{-4}
SO_4^{--}	7.0×10^{-4}
Cl^-	6.8×10^{-4}
NO_3^-	6.4×10^{-4}

§ 9-3 電解質在溶液中的电离过程

阿累尼烏斯的电离学說虽然解釋了電解質溶液的許多性質,但在这学說里,只談到了電解質的电离,却没有揭露电离的原因。

在电离学說的进一步发展上,苏联化学家 И.А. 卡布魯科夫 (И.А. Каблуков, 1857—1942) 的工作起了重大的推动作用。

从表面上看来,阿累尼烏斯的电离学說和門捷列夫的水合学說是相互矛盾的。門捷列夫認為溶質和溶剂間存在着相互作用,物質溶于水时要生成水合物。显然,水合作用是一个化合作用,而电离却是一个分解作用。

И.А. 卡布魯科夫首先辯証地解决了这两个学說的表面上的矛盾。他根据門捷列夫的水合学說,第一次提出了关于离子水合作用的观点,即离子能够与水作用生成水合物。按照他的观点來說,在水溶液中存在的不是自由孤立的离子,而是水合离子,而且正是由于水合作用才引起了物質的电离。随后溶液化学的繼續发展,充分証实了他的見解的正确性。

当电离学說創立的初期,原子还被認為是不可分割的質点,关于原

子具有复杂结构的观念还没有被建立。因此,在当时关于电离现象的本質,也就很难理解。比如說,为什么中性分子会电离成为带电荷的离子?而离子的性質怎么会与中性原子的性質截然不同?此外,为什么某些物質在水中可以电离,而另一些物質却不可能?有些物質在水中虽然可以电离,但在另些溶剂中却又不能电离?例如,我們早就知道,氯化氫溶于水时生成很容易导电的鹽酸,但氯化氫的苯溶液却是一种不导电的溶液。类似这样一系列的問題,应用十九世紀的旧原子观念是无法解答的。只有随着原子和分子結構理論的发展,揭露了电离現象的本質之后,这些問題才逐渐获得解释。

現在我們知道,离子和中性原子的性質上的差別,是由于它們的电子层結構不同而引起的。例如,鈉原子的最外层具有一个結合得不很牢固的电子,而鈉离子却没有这样的电子,因此,它們的性質也就显得极不相同。下面我們就来討論电解質是怎样电离成为离子的。可以先考虑离子化合物的电离过程。

利用X射綫对鹽类晶体的分析,証明离子型晶体是由正、負离子組成的。例如, KCl 的晶体是由 K^+ 离子和 Cl^- 离子所組成。这些离子借靜电引力有規則地分布在晶格中。所有鹽类和許多固态的碱都具有离子型結構。由于这些物質的晶体中本来就存在着离子,所以当它們溶解时,只是將原有的离子分散开来,一个一个地进入水中,并不是以中性分子的形态进入水中之后再行电离的。

离子型晶体分散为各別离子的过程,大致如下。水分子是具有极性的。当把任何一种鹽类的晶体,如氯化鉀(KCl),投入水中时,則在它表面上排列着的离子开始吸引水分子。水分子以負极和 K^+ 离子相吸引,而以正极和 Cl^- 离子相吸引,这样,在晶体的周圍便聚集着許多被吸引着的水分子如图 9-2 所示。由于作用是相互的,离子吸引水分子,則水分子必然也以同样大小的力吸引离子,結果就使得晶体中离子間的引力减弱。当这些被离子所吸引着的水分子受到正在运动着的其他水分子冲击时,这种冲击力就足以使离子从晶体表面上脫落下来,而进入溶液之中。第一层的离子进入溶液之后,接着就是次一层的离子,如此繼續溶解直到溶液饱和为止。

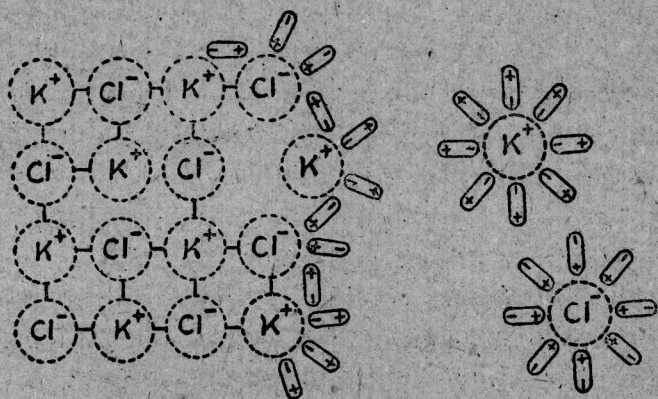
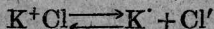


图9-2 离子化合物的电离过程

进入溶液中的离子,仍旧和水分子结合着,形成水合离子。水合的方式是由水分子的偶极对阳离子或阴离子的取向而包围在离子四周。这些水合离子在溶液中不停地作无规则的运动,当它们相互碰撞时,就有可能结合成为“离子对”;特别是在浓溶液中,“离子对”的存在就更为可能。这些离子对一方面形成,一方面离解,常处于平衡状态中。

由于水合离子和晶体中的离子所处的状态不同,故水合离子所带的正、负电荷,通常以符号($\cdot$),($\cdot$)来表示;而晶体中离子的正、负电荷则以(+),(-)来表示,以示区别。根据这个规定, KCl 在水中的电离方程式,就应写成:



各种离子在水溶液中所带的水分子数目是不同的,也就是说它们具有不同的水合程度。一般说来,离子的水合程度取决于离子的半径和离子所带的电荷,半径愈小,电荷愈多的离子与极性水分子间的作用通常最强,因而它的水合程度也就愈大。例如,硷金属的离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 它们所带的电荷相同,而它们的半径从 Li^+ 到 Cs^+ 依次增大,因此在这些离子中,以 Li^+ 离子的水合程度为最大, Cs^+ 离子为最小。所以在硷金属的盐类中,所有锂盐都有水合物,许多钠盐也有水合

物,鉀鹽的水合物就比較少些,鉀和鉍的鹽類就很少是水合的。

離子的水合作用,已經可以从各方面得到証實。例如,許多電解質从溶液中結晶出來時,常會帶出一定數目的水分子,形成結晶水合物,就是水合作用的結果之一。當離子水合時,離子的電子層可能發生很大的變形(離子的極化)。例如,無水硫酸銅是无色的,溶於水中後,溶液顯藍色,就是由於銅離子的水合作用所引起的。

與水合作用相似,電解質的離子在非水溶液中,也能和溶劑分子結合形成溶劑合離子,這現象稱為溶劑合作用。

不僅離子化合物可以在水中離解,極性鍵很强的分子也可以在水中離解。當極性分子溶入水中時,它的兩端便吸引着水的偶極分子,由於偶極水分子的作用,分子的極性結構逐漸轉化為離子結構,最後分解為單獨的離子(圖 9-3)。

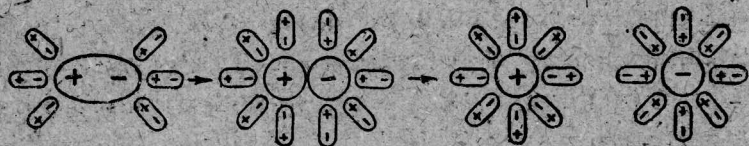
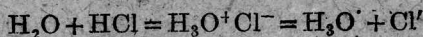


圖 9-3 極性分子在溶液中的離解

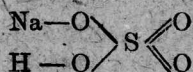
例如, HCl 分子受着偶極水分子的影响, H 原子與 Cl 原子間的極性鍵便轉變為離子鍵,原來共用的電子對轉移給氯;使它變為水合氯離子;而氫原子(即質子)便固定在水分子中的氧原子的電子雲內,形成水合氫離子(H_3O^+),整個離解過程可用下式來表示:



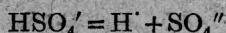
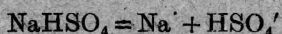
應該指出,只有強的極性鍵,才容易在水中離解;至於微弱極性的或非極性的分子,一般地不能離解為離子。例如四氯化碳(CCl_4)為非極性分子,所以它不能在水中離解生成氯離子,如果四氯化碳溶液中加入硝酸銀溶液,也就得不到氯化銀的沉淀。

其次,在較複雜的分子中可以同時存在着離子鍵,強的極性鍵和微弱的極性鍵。當這類分子進行離解時,首先是離子鍵進行分裂,然後輪

到足夠容易地變成離子型的極性鍵，至於微弱的極性鍵就不會分裂。以硫酸氫鈉為例：



在這個分子中 $\text{Na}-\text{O}$ 為離子鍵， $\text{H}-\text{O}$ 為強的極性鍵，而硫和氧之間的鍵則是微弱極性的。因此當它進行離解時，首先分裂出 Na^+ 離子，然後是 H^+ 離子，至於硫和氧之間的鍵就完全不會分裂。它的離解方程式可表示如下：



從以上所述，我們可以認識到，電解質在溶液中的離解，是由於電解質和溶劑分子間的相互作用而引起的。這種相互作用的強弱，一方面決定於電解質分子中鍵的極性，同時也決定於溶劑分子的極性。在其他條件相同下，溶劑分子的極性愈大，這種相互作用就可能強些，電解質在這樣的溶劑中也就比較易于離解。反之在非極性的或極性甚小的溶劑中，電解質就比較難於離解。具有明顯極性的溶劑，我們通常稱之為極性溶劑或者離子化溶劑。

溶劑的極性和它的介電常數有着密切的關係，極性大的溶劑，它的介電常數也大。介電常數可用實驗方法直接測定，因此根據溶劑的介電常數就容易判斷溶劑的離子化能力。

根據庫倫定律，離子間的靜電引力等於：

$$f = \frac{e_1 e_2}{\epsilon \cdot r^2}$$

式中 e_1 和 e_2 代表正、負離子所負的電荷， r 代表離子間的距離， ϵ 代表溶劑或介質的介電常數。隨著溶劑的介電常數增大，離子間的引力就將減弱。在真空中 $\epsilon=1$ ，因而，介電常數可以認為是：在某介質中，兩電荷間的引力，小於真空中的倍數。顯然，介電常數大的溶劑，易使電解質離解；反之，介電常數很小的溶劑，就不能使電解質離解。第 9—3 表列出了數種溶劑的介電常數。

表 9-3 数种溶剂的介电常数

水.....	81	三氯甲烷.....	5.1
羧酸.....	58	乙醚.....	4.3
乙醇.....	27	二硫化碳.....	2.6
丙酮.....	21	苯.....	2.3

在普通溶剂中,水分子具有較大的极性,也有較大的介电常数,因而水是良好的离子化溶剂。水的介电常数等于81,这就說明在水溶液中,离子間的引力比在晶体中(对晶体中离子間的空间來說, $\epsilon=1$)約弱81倍。醚、苯、二硫化碳等溶剂的介电常数很小,电解質不能在其中离解。事实上也正是这样,象前面所提到的,氯化氢的水溶液能很好地导电,而它的苯溶液却是一种不导电的溶液。乙醇、丙酮的介电常数具有中間数值,电解質在其中就只能作較小程度的离解。

§ 9-4 电 离 度

在第§9—2节中曾經指出,电解質溶液的滲透压力等数值之所以大于理論計算值,是由于电解質在溶液中离解成为离子的緣故。如果电解質是全部电离的話,則电解質溶液的等滲系数(i)就都應該是整数。但实验結果說明,在一般濃度下,电解質溶液的等滲系数并不是整数,而为大于1的分数,祇有随着溶液濃度的稀釋,才逐渐接近于2、3、4等数值。

为了說明这一事实,阿累尼烏斯認為:电解質的离解是一个可逆的过程。分子可离解为离子,离子在无秩序的运动中互相碰撞,也可重新結合成为分子。当兩方面进行的速度形成一动态平衡,这时兩者的相对量保持为一常数,因此离解也就不能进行到底。在通常濃度下,因为只有一部分的分子离解成为离子,所以等滲系数不为整数;随着溶液的稀釋,分子的离解逐渐增多,等滲系数就可能趋近于整数。

为了表明电离是个可逆过程,在电离方程式中常用两个箭头来代替等号,例如:

