

普通化学

(初稿)

第五分册

南开大学无机化学教研室申泮文編著

高等教育出版社

本書是天津市廣播函授大學化工專業用的試用教材，
由天津南開大學無機化學教研室申泮文編寫。

全書共分二十章，前十章為理論部分，後十章為敘述部分，
以分冊出版。本書系第五分冊，書中對電離學說和元素的週期
系作了簡明扼要的闡述。

本書適用於函授大學化工專業，亦可供業餘大學、半工半讀
學校有關專業以及幹部自學時參考。

普通化學

(初稿)

第五分冊

南開大學無機化學教研室申泮文編著

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號

(北京市書刊出版業營業許可証出字第054號)

人民教育印刷廠印刷 新華書店發行

統一書號13010·597 開本850×1168¹/₃₂ 印張11⁰/₁₆ 插頁1

字數41,000 印數3501—13500 定價(6) 0.18

1959年4月第1版 1959年6月北京第2次印

第五分册目录

第九章 电离学说	138
§ 1. 阿累尼乌斯的电离假说	138
§ 2. 电解质的离解	142
§ 3. 电离度	145
§ 4. 弱电解质在溶液中的平衡	150
§ 5. 水的电离	153
§ 6. 离子反应	157
§ 7. 盐的水解	162
§ 8. 化学反应和电流	165
第十章 元素的周期系	171
§ 1. 周期律的发展	171
§ 2. 周期表的近代形式	174
§ 3. 地球化学的概念	180

$$\pi = 56.0 \text{ 厘米汞柱} = \frac{56}{76} \text{ 大气压}$$

$$V = 100 \text{ 毫升} = 0.1 \text{ 升}$$

$$w = 0.184 \text{ 克}$$

$$R = 0.082$$

$$T = 273 + 30 = 303^\circ \text{K}$$

可以求出尿素的分子量:

$$M = \frac{0.184 \times 0.082 \times 303}{\frac{56}{76} \times 0.01} = 62$$

这样来看,算出的分子量值極近于化学式 CON_2H_4 的式量。因此知道尿素就是以这样的簡單分子存在于水溶液中的。

酸、碱、盐溶液不遵守稀溶液定律 把上述的这类計算溶質分子量的方法应用于酸、碱和盐类时,却完全不能得到預期的結果。

例如,将 11.9 克溴化鉀溶解在 1000 克水中,测得此溶液的凝固点降低为 0.338° 。按照这个实验来計算溴化鉀的分子量,則为

$$M = \frac{1.86 \times 11.9}{0.338} = 65.4$$

然而溴化鉀不可能有这样的分子量 ($\text{K} = 39.1$, $\text{Br} = 79.9$), 溴化鉀最簡單分子式是 KBr , 分子量为 119。用上法测得的分子量为 119 的 $\frac{1}{1.82}$ 。

不仅对溴化鉀的情况是如此反常,实验指出,对于任何的盐、酸或碱溶液所进行的测定都發生同样現象:無論用渗透压法、凝固点降低法或任何其他方法测得的酸、碱或盐的分子量总是小于它們的最低分子量(即从化学式直接求出的式量)。

这样看来,这种“反常現象”是这一类化合物的通性,并且显然是由相同的原因造成的。

这些結果鮮明地指出:酸、碱和盐在水溶液中是以質量較小的顆粒存在的(相对于它們的最簡化学式而言)。

再从另一方面来看,就以溴化鉀为例,如果在 1000 克水中溶解 119 克溴化鉀,这相当于 1 克分子溶質,此溶液的凝固点降低应为 1.86° 。在实际实验中將 11.9 克溴化鉀溶于 1000 克水中,相当于 $\frac{1}{10}$ 克分子溶質,凝固点降低应为 0.186° ,实际凝固点降低却为 0.338° ,是理論值的 1.8 倍。照前面稀溶液定律的說法:溶液的凝固点降低决定于溶液中溶質的顆粒数。如果溴化鉀在溶液中是以 KBr 分子形式存在的,那么 11.9 克溴化鉀应产生 $0.1 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个 KBr 分子(6.02×10^{23} 为亞佛加德罗常数,每克分子实物中均应含这么多的分子),这个溶液的凝固点降低应为 0.186° 。然而現在真正的凝固点降低是 0.338° ,为 0.186° 的 1.8 倍,說明在溶液中的顆粒数不是 $0.1 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个,而是要比这个数字大,按稀溶液定律的規定,似乎应有 $1.8 \times 0.1 \times 6.02 \times 10^{23}$ 个顆粒。

此外,这一类化合物——酸、碱、盐在水溶液中都能导电,被叫做**电解質**,并且溶液通以电流时,在电極上發生有带电顆粒的放电,在电極上产生單質,例如 CuBr_2 溶液通以电流时,在阴極上产生單質銅,而在阳極上产生單質溴。这种情况会使人想到:电解質在水溶液中能分解为向不同电極移动的带电顆粒。这种顆粒的出現可能是电解質溶液对稀溶液定律發生差异的原因。

电离假說 瑞典化学家阿累尼烏斯于 1887 年在研究了溶液的导电性以及注意到电解質溶液不服从稀溶液定律之后,提出一項假說,認為这都是由同一原因引起的,即电解質在水溶液中都离解为带电的顆粒,这种带电的顆粒称为离子。因此,一方面由于溶液中的顆粒数的增加,渗透压和沸点升高、凝固点降低都变大了;另一方面生成的离子使溶液有了导电的本領。后来他又把这个观念發展成为較完整的学說,即**电离学說**:

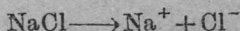
1. 电解質分子在水溶液中或多或少地离解为离子。一种离子是带正电荷的(阳离子),一种离子是带負电荷的(阴离子)。离子的正电荷总数和負电荷总数相等,因此溶液仍保持为中性。

2. 离子与中性原子或分子具有完全不同的性質。

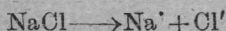
3. 以电流通过电解質溶液时,阳离子向負电極移动,阴离子則向正电極移动。离子到达电極之后即行放电,产生中性的原子或原子团,从溶液中分离出来或再經变化而成新的实物。电解过程就是这样發生的。

根据这个学說,把离子也作为独立的顆粒来考虑,那么稀溶液定律对于酸、碱、盐的溶液也能很好地适用了。

电离过程 阿累尼烏斯最初提出电离学說时,沒有考虑到溶質和溶剂間的相互作用,而認為电解質分子在水溶液中离解成簡單的自由的离子:



俄罗斯化学家卡布魯科夫在 1891 年把門捷列夫的水合理論与阿累尼烏斯的电离学說結合了起来,認為电解質分子在水溶液中离解为水合的离子,而且水合作用还是分子电离的原因。为了区别水合的离子和自由离子(未水合的离子),用不同的符号来标志水合阳离子与水合阴离子:



在式中 Na' 表示一个水合阳离子, Cl' 表示一个水合阴离子。卡布魯科夫关于水合离子的見解,目前也已是公認的了。

电解質分子离解成离子的过程,可以說明如下。水的分子是具有極性的。把任何一种盐类的晶体如氯化鉀投入水中时,在晶体表面上排列的离子就开始吸引水分子,水分子也就在离子的附近进行取向:水的偶極的負極端趋向鉀离子,而正極一端趋向于氯离子。这时离子吸引水分子,而水分子也以同样的力吸引离子。当水分子与离子間的引力胜过盐本身的結晶力时,离子便被水拉下来,随着溶液中分子的运动而从晶体表面扩散开来(圖 38)。

不仅离子型分子在水溶液中能离解为离子,某些極性分子化合物,如 HCl , 在水溶液中也能离解。極性分子在水分子的作用

下,起先發生極化,进一步極性加强而离子化,最后也分离为單獨的离子(圖 39)。

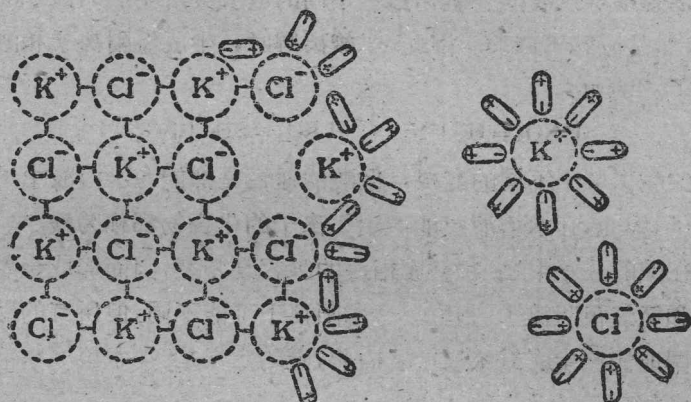
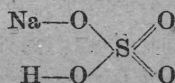


圖 38. 盐的电离。



圖 39. 極性分子在水溶液中的电离。

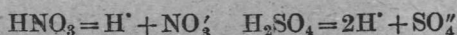
至于較复杂的分子的电离問題,首先要看分子中的鍵型。最先是离子鍵进行分裂,然后才輪到極性鍵的分裂,弱極性鍵或典型的原子鍵則不会分裂。例如以硫酸氫鈉 NaHSO_4 为例:



在这个分子中 $\text{Na}-\text{O}$ 为离子鍵, $\text{H}-\text{O}$ 为强極性鍵,而硫氧之間的鍵是微極性的。因此在水溶液中首先离解出 Na^+ 离子,第二步离解出 H^+ 离子,至于硫和氧間的鍵則完全不会裂解。

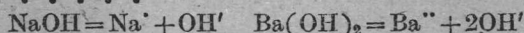
§ 2. 電解質的離解

從電離學說看酸、碱和鹽 不同的電解質所生成的離子的特性，自然是應該不同的。因此，在酸離解時，生成氫陽離子和酸根陰離子。例如：

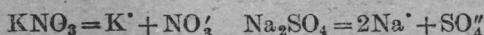


不同的酸離解出不同的酸根，但酸的通性是都能在水溶液中產生氫離子，因此，在水溶液中能產生氫離子的化合物都稱為酸。

在碱的分子中，氧和金屬相連的鍵容易分裂，因而形成金屬陽離子和氫氧根陰離子(OH^-)。金屬陽離子可能不同，但所有的碱却都共同地能產生氫氧根離子。因此，碱的定義是：在水溶液中能給出氫氧根離子的化合物。例如：



鹽在水溶液中常常離解出金屬陽離子和酸根陰離子。因此，鹽的定義是：在水溶液中能產生金屬陽離子和酸根陰離子的化合物。例如：



兩性氫氧化物和它們的離解 含氧酸和碱實際上都可以看成是同一類型的化合物，前者是非金屬氧化物與水化合的產物，而後者是金屬氧化物與水化合的產物，即均為氫氧化物。因此，無論是含氧酸或碱，都可以用一個通式 $\text{R}(\text{OH})_x$ 來代表，其中 x 是元素 R 的原子價數。但是當 R 元素的原子價較高時，氫氧化物常常要脫去水，而變為含水較少的化合物。例如，硝酸不是 $\text{N}(\text{OH})_5$ ，而是 HNO_3 ，即脫去了 2 分子水；同樣磷酸不是 $\text{P}(\text{OH})_5$ ，而是脫去了 1 分子水的 H_3PO_4 。

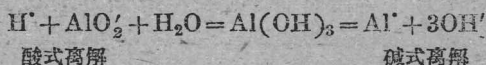
我們在習慣上總是把酸的化學式中的氫原子列在前面，例如亞磷酸寫成 H_3PO_3 而不是 $\text{P}(\text{OH})_3$ ，硼酸寫為 H_3BO_3 而不是

$B(OH)_3$ 。写碱的化学式时则要把金属写在前面，而完全写为氢氧化物的形式，例如氢氧化铁写为 $Fe(OH)_3$ ，不写成 H_3FeO_3 。

现在可以来谈一下 $R(OH)_3$ 型化合物的离解方式。这一类型化合物总起来说可以按两个方向发生离解：



照上式，如果这个化合物在 I 处（即 $R-O$ 键）离解，就会生成碱；而如在 II 处（ $O-H$ 键）离解，就会生成酸。究竟在何处离解，可以从两个方面来看。照共价键的学说，在哪个键上离解，应当决定于 $R-O$ 和 $O-H$ 键的极性的对比，换句话说，也就是决定于 R 与 H 的金属性与非金属性的对比，说得更简单些，决定于 R 在周期表中的位置。如果 R 与 H 相比是强金属性的，例如 $R=Na$ ，则 $Na-O$ 的键的极性要远大于 $O-H$ 键，因此 $NaOH$ 将在 I 处离解而呈碱性。反之，如果 R 是强非金属性的，例如 $R=Cl$ ，则 $Cl-O$ 键的极性小于 $O-H$ 键，这个电离过程将在 II 处发生而呈酸性。但如果 R 的金属性或非金属性和 H 相差不多的话，那么 $R-O$ 与 $O-H$ 键型也差不多相似，这样在 I 处或 II 处离解的可能性是同等存在的。在这种情况下，这个化合物既能产生氢离子又能产生氢氧离子，这类化合物叫做两性化合物。例如 $Al(OH)_3$ 就是一种两性化合物，它依如下方式作两个方向的离解：



在另一方面，如果从离子键学说的观点来考虑这个问题，可以把 R、O、H 都暂时看成是离子。按照离子的特征，即电荷、半径与构型来考虑它们之间的相互作用，也能够理解这种化合物离解的机理。一般而言，离子的构型在这里只起着较为次要的作用，主要从离子的电荷与半径出发来讨论这个问题。

在图 40 中列举了第三周期从钠到氯的相应 $R(OH)_3$ 型化合物，图中的虚线表示实际电离的趋向。

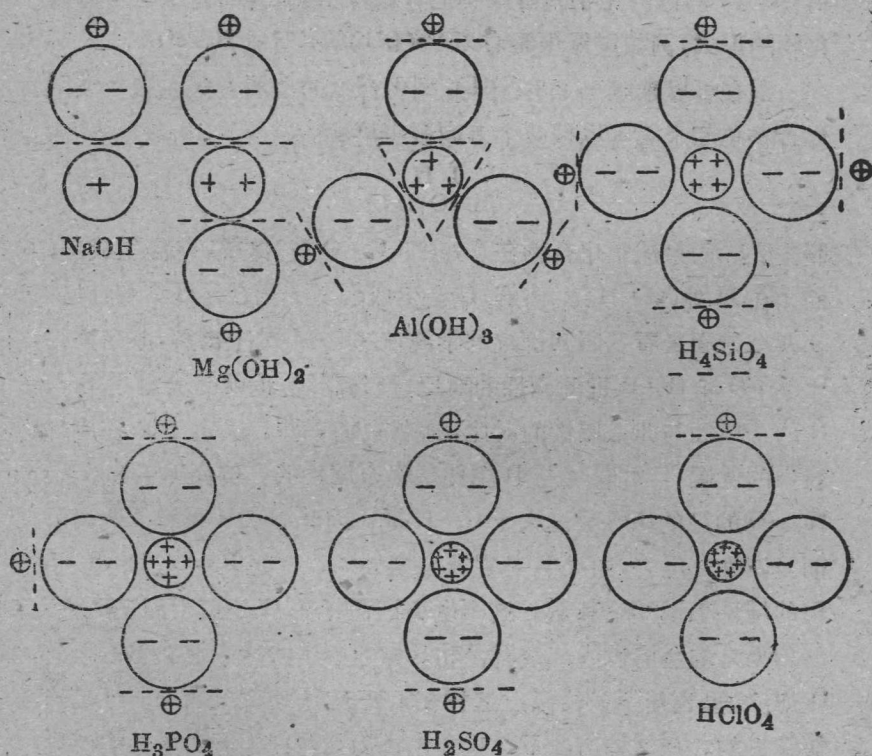


圖 40. 中心离子的电荷与半径对电离性质的关系。

还可以列举一下各该化合物中 R 离子的半径数据:

离 子	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Cl ⁷⁺	O ⁻²
半 径 Å	0.98	0.78	0.57	0.39	0.35	0.30	0.26	1.82

在分子中两个相邻的离子,如果它们每个的电荷越大,半径越小,则它们之间的引力越大。氢离子 H⁺ 极小,它和氧离子 O⁻² 间的引力是较强的,所以在 NaOH 和 Mg(OH)₂ 的情况中,金属与氧之间的引力相对来说不够强大,因而这两个化合物仍按碱的形式离

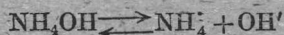
解。到鋁時，由於電荷又增大了而半徑減小了，它和氧之間的引力已能和氫對氧的引力相抗衡，兩個鍵的引力相近似，因而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是典型的两性電解質。最後，在其餘的四個化合物中，由於 R 的電荷繼續增大而半徑更為減小，R 和氧間的引力更為加強，氫與氧之間的引力就相對地顯得較弱起來了，因而它們都按酸的形式離解，而且酸性依次增強， HClO_4 是最強的無機酸。

由上可見，無論是從共價鍵學說出發，或是從離子鍵學說出發，都可能從結構上闡明化合物的性質，這兩個學說實際上是統一事物的兩個方面，彼此互相補充而不是彼此矛盾的。另外， $\text{R}(\text{OH})_n$ 型化合物在理論上來說，具有兩性性質是它們的通性，只不過是在多數情況下，一個方向的離解占優勢。因此通常我們仍然把這類型化合物具體地劃分為兩類性質相反的化合物，即酸類和鹼類。

最簡單的两性化合物是水，它電離時同時產生 H^+ 離子和 OH^- 離子。不過水的離解程度很小，在每升水中，僅有 10^{-7} 克分子的水電離了。

§ 3. 電離度

電離度 在阿累尼烏斯原來的電離假說中，包含着有这样的思想：電解質分子在水溶液中離解成陽離子和陰離子，同時又有陽離子和陰離子互相吸引到一起而結合成分子。這樣最後就建成了分子與離子之間的平衡：



到達平衡時，單位時間內生成的分子數等於離解的分子數。這樣，在溶液中未離解的分子數基本上成為不變的數值了。為了了解電解質在達到平衡時的狀態，引入了電離度的概念：電離度是離解的分子數和溶質分子總數的比值。這個比值常用 α 來代表。從定義可以知道， α 應是一個分數。它的值的下限是 $\alpha=0$ ，表示沒有電離作用發生。而它的上限是 $\alpha=1$ ，表示電解質分子完全電離了。

电离度的值可以从溶液的渗透压或凝固点降低来推算。举前面的溴化钾的情况为例,将 11.9 克溴化钾(1/10 克分子)溶解在 1000 克水中,假定溴化钾不溶解,照稀溶液定律的规定,这个溶液的凝固点降低应为 0.186° ,而实际上测得的凝固点降低为 0.388° ,即为前者的 1.8 倍。这个倍数(在溶液理论中称它为范霍夫系数 i)意味着在溶液中实有的颗粒数为原有分子数的 1.8 倍。用最简单的比喻,即如原来有 100 个分子,离解后却有 180 个颗粒了。按照前述电离平衡的观点,这 180 个颗粒中应有一部分是分子,一部分是离子,而已知每个 KBr 分子只能离解成 2 个离子,不难推算:

$$180 = (100 - x) + 2x$$

式中 x 是离解的分子数,结果得出 $x = 80$ 。于是:

$$\alpha = \frac{\text{离解的分子数}}{\text{原有分子总数}} = \frac{80}{100} = 0.80$$

这表明,在这个例中 80% 的 KBr 离解了,其他 20% 则保留为 KBr 分子。不过应该注意的是, KBr 在晶体状态中即已经是以 K^{+} 离子和 Br^{-} 离子为占在晶格结点上的结晶单元,在水溶液中无疑仍应分别保持它们的离子结构。这里所说“KBr 分子”应该正确地理解为“离子对”,而不是什么真正的分子。

影响电离度的因素 一种电解质在溶剂中电离度的大小,一方面决定于溶剂的性质,另一方面决定于电解质本身的特性,现分别讨论于后。

溶剂的性质 电离过程的发生,溶剂分子起着很重要的作用。如果在溶剂的作用下,阳离子和阴离子之间的引力被减弱了,自然就容易导致电离。两个离子彼此之间的作用力可以用下列库仑公式来计算:

$$f = \frac{q_1 q_2}{\xi r^2}$$

式中 f 是离子之间的作用力, q_1 和 q_2 分别是两离子的电荷数, r 是两个离子之间的距离。 ξ 叫做介电常数,是溶剂的一个特性常数,它反映着离子间作用力因溶剂(介质)的影响而减弱的倍数。在 q_1 、 q_2 和 r 都不变的情况下,溶剂的介电常数 ξ 越大,离子间的引力 f 越小。因此,电解质溶解在介电常数越大的溶剂中时,它的电离度便越大。表 12 列举了一些常见溶剂的介电常数。

从表 12 可以看出,水有最大的介电常数值,这是和水分子的

表 12. 一些溶剂的介电常数

水	81	三氯甲烷	5.1
蟻酸	58	乙 醚	4.3
乙醇	27	二硫化碳	2.6
丙酮	21	苯	2.3

强極性有关的，因此电解質在水中必然很容易电离。电解質在蟻酸、乙醇、丙酮中也会有些电离，但电离度很小；在苯、乙醚、二硫化碳中則不能电离。

电解質的性質、电解質在溶液中的电离度的大小，主要决定于組成电解質的离子的电荷、半徑和构型。表 13 彙列了由不同电荷的离子所組成各种类型电解質在 0.1N 溶液中的电离度。

表 13. 0.1N 电解質溶液的电离度 α

盐 溶 液	α	碱 溶 液	α	酸 溶 液	α
M^+A^- 型	0.80—0.90	KOH; NaOH	0.90—0.95	HNO_3 ; HCl	0.90—0.95
$M^{++}A_2^-$ 型	0.70—0.80	$Ba(OH)_2$	0.77	H_2SO_4	0.60
$M_2^+A^{--}$ 型		NH_4OH	0.014	HF	0.08
$M^{++}A^{--}$ 型	0.35—0.45			CH_3COOH	0.014
				H_2CO_3	0.0017
				HClN	0.0001

从上表中可以看出，离子的电荷数对电离度的影响在盐的情况下最为明显： $M^{++}A^{--}$ 型电解質(如 $MgSO_4$)的电离度小于 M^+A^- 型的(如 $NaCl$)，而 $M^{++}A_2^-$ 和 $M_2^+A^{--}$ 型(如 $MgCl_2$ 和 Na_2SO_4)的电离度則介乎上述两种类型之間。

至于离子半徑对于电离度的影响，可以用氢卤酸为例來說明，随着卤离子半徑的加大，卤离子和氢离子的引力減弱，因而 α 略有加大。

氢卤酸	HCl	HBr	HI
卤离子半徑, Å	1.81	1.96	2.20
0.1N 溶液的 α	0.926	0.935	0.95

由于氟化氢 HF 分子是强極性的，分子間由氢鍵而引起的締合作用十分显著，因而阻碍了 HF 本身的离解，在水溶液中氟化氢的化学式可写作 $(\text{HF})_n$ ，在 $0.1N$ 溶液中的电离度仅为 0.08 。

离子的构型在某些情况下对于电离度也有影响。例如， Ca^{++} 离子是具有 8 电子外壳的， CaCl_2 在 $0.1N$ 溶液中的电离度約为 0.80 ；而鋇和汞离子是具有 18 电子外壳的， CdCl_2 和 HgCl_2 在溶液中都显为电离度相当小的电解質。

溶液濃度对电离度的影响。改变溶液的濃度时，对于电解質的电离速度实际上不發生影响，因为即使是在濃溶液中已經有足够多的水分子包圍在电解質分子的周圍，濃縮或稀釋都不会改变这种情况。但是离子結合成分子(离子对)的速度却由于溶液之被稀釋而显著地减小，因为这个速度决定于不同离子相碰撞的次数；当溶液稀釋时，碰撞次数减少了，因而这个平衡發生移动，即当溶液稀釋时，电解質的电离度增大。因此，談一种电解質的电离度时，必須同时指出它在溶液中的濃度。对有关电解質的工作而言，用当量濃度是比較方便的。

强电解質与弱电解質 当离子型晶格的电解質溶解在水中时，由于溶剂对离子的作用力胜过了晶体結構中的靜电力，晶格便被拆散了。在这种情况下，离子間原有的靜电力并未消逝，而只是由于离子之間距离变大，这种靜电力变弱了。离子在溶液中无規則的运动也可能使不同离子彼此靠近，达到其距离等于离子半徑之和(即达到晶格中的格距)。这时我們也可以有条件地把这种“离子对”看成是未离解的分子或是“假分子”。在溶液中，无疑地是会有这样的离子对存在的，但是它們的濃度一定很小，而且溶液的性質也只能决定于离子的性質，并不能决定于“离子对”的性質。

象这类电解質，它們在溶液中仅以离子的形式存在的，叫做强电解質。强电解質包括具有典型离子鍵的化合物和那些在水分子作用下易于轉化为离子型化合物的强極性鍵化合物(如 HCl)。这

种化合物在溶液中只有暂时的極少的“离子对”，而沒有真正的分子。換句話說，强電解質在水溶液中是全部電離的。因此，我們對這類電解質的所謂“電離度”便應該有新的理解。近代關於强電解質的理論認為，在强電解質溶液中，離子的濃度較大，不同離子間仍存在着靜電引力，在溶液中的狀況是：一方面每個陽離子被許多陰離子包圍着，而在另一方面又反過來，每個陰離子也被許多陽離子所包圍。每個離子的運動受到一定限制，以致不能表現為自由的顆粒，于是在測量强電解質在溶液中的電離度時，除非溶液是“無限稀釋”的，否則總也得不到 $\alpha=1$ 的情況，即一般强電解質的溶液的電離度 α 總小於 1。這樣，可以把强電解質在某一定濃度溶液中測得的電離度叫做“表面電離度”，表明這只是現象上的數據，而實際上是已經完全離解了。

了解了强電解質在溶液中的狀況，考慮溶液中離子的濃度時，對一般稀溶液就可以近似地完全依照溶質的濃度來確定。例如在 $0.1M$ $CaCl_2$ 溶液中，可以近似地認為， Ca^{++} 離子的濃度是 $0.1M$ ， Cl^- 離子的濃度是 $0.2M$ 。對離子濃度而言， M 這個符號又代表“克離子濃度”。但在 $0.1N$ $CaCl_2$ 溶液中， Ca^{++} 離子和 Cl^- 離子的濃度則都是 $0.1N$ ，這點也是用當量濃度的便利之處。

還有另外一類電解質，它們在溶液中只生成很少量的離子，即僅有很少的分子離解了，大部分是以分子狀態存在於溶液中的。這種電解質叫做弱電解質。這種電解質在 $0.1N$ 溶液中的電離度小於 0.05 。

屬於弱電解質的，在酸類中有許多有機酸、硼酸、碳酸、亞硝酸、硫氫酸等，在鹼類中有氫氧化鋁、聯氨、羥基氨、有機鹼等，此外，水本身也是一個典型的弱電解質。

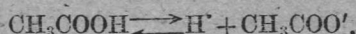
弱電解質在溶液中所產生的離子濃度很低，因此離子間相互作用的靜電力微不足道，而且這類溶液的性質就僅決定於溶液中存在的溶質顆粒數（這種溶液我們稱之為理想溶液）。在這類弱電解質的稀溶液中，存在着真正的分子與離子之間的平衡，這種電離平衡服從質量作用定律。此外，根據溶液的性質也能測得弱電解

質的电离度，这种电离度能真实地反映在平衡时弱电解質在溶液中的状况。

§ 4. 弱电解質在溶液中的平衡

电离平衡与平衡常数 上节已經談到，弱电解質在溶液中有分子与离子間的平衡，并且遵守質量作用定律，現举一种具体的弱电解質为例，来闡明这种平衡作用。醋酸 CH_3COOH 是一种弱电解質，它在 $0.1M$ 溶液中的电离度 $\alpha = 0.0134$ ，在溶液中生成氫离子 H^+ 和醋酸根离子 $\text{CH}_3\text{COO}'$ 。現用 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 代表溶液中未离解的醋酸分子的濃度， $[\text{H}^+]$ 代表氫离子的濃度， $[\text{CH}_3\text{COO}']$ 代表醋酸根离子的濃度。

在醋酸溶液中，醋酸分子与离子之間的可逆离解过程可以用下式来表示：



根据化学反应速度的基本規律，醋酸分子电离的速度应为 $v_1 = k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]$ ，而离子結合成分子的速度应为 $v_2 = k_2 [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}']$ 。当达到平衡时， $v_1 = v_2$ ，于是：

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] = k_2 [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}'],$$

即
$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}']}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{k_1}{k_2} = K_i$$

由于在恒定溫度下正反应和逆反应的速度常数 k_1 和 k_2 是不变的数值，它們的比值 K_i 也应该是个与濃度无关的常数， K_i 被叫做电解質的电离常数，对醋酸而言，在室溫下 $K_i = 1.8 \times 10^{-5}$ 。 K_i 能比电离度 α 更好地表示出电解質的特征，因为談到 α 时还必须同时指出溶液的濃度，而 K_i 则与濃度无关， K_i 越小电解質就越弱。

从电离平衡理解电离度与濃度的关系 仍以醋酸为例，如果有一个克分子濃度为 C 的醋酸溶液，其电离度为 α 。根据所設，可知已离解的醋酸的濃度为 $C\alpha$ ，每一个醋酸分子离解出一个 H^+ 离子和一个 $\text{CH}_3\text{COO}'$ 离子，于是

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}'] = C\alpha$$

而未离解的醋酸的濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - C\alpha$, 代入电离平衡表示式:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = K_i,$$

或

$$\frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} = K_i.$$

由于 α 值很小, $1 - \alpha$ 基本上比 1 小不了好多, 可近似地認為 $1 - \alpha \sim 1$. 于是

$$C\alpha^2 = K_i$$

或

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_i}{C}}$$

这个式子表示, 醋酸的电离度与溶液濃度的平方根成反比, 即濃度越大, 电离度越小, 而溶液稀释时, 电离度即增大。

同离子效应 根据質量作用定律, 可以断定, 如果在一个弱电解質溶液中, 加入另一种电解質, 它能供給一种与前者相同的离子, 例如在醋酸溶液中加入一种醋酸盐, 它供給了一种共同的离子——醋酸根离子 $\text{CH}_3\text{COO}'$, 那么溶液中电离平衡将被移动——移向生成醋酸分子的方向。这样一来, 在新平衡状态下未离解的醋酸分子增多了, 亦即电离度降低了。在电解質溶液中引入同离子时, 电离度即行降低, 这种現象叫做同离子效应。在化学工作中我們常常利用这种現象作为控制溶液中一定离子濃度的手段。下面举实例來說明这个問題。

設現有 0.1 M 的醋酸溶液, 根据平衡常数 $K_i = 1.8 \times 10^{-5}$, 我們可以了解它的电离度和溶液中离子的濃度:



設 x 为溶液中的氫离子濃度, 由上式可知, 它同时也等于溶液中的醋酸根离子濃度:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

于是

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{未离解的醋酸分子濃度} = 0.1 - x$$

列入平衡表示式:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0.1 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

同前, 可令 $0.1 - x$ 近似地等于 0.1, 因为 x 很小, 則

$$\frac{x^2}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.34 \times 10^{-3} M$$