

阿瑞尼士電離理論

——高中化學基本六定律之六

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

在建立電解理論的過程中，產生了一種新觀念，即電解時電解質會分成正負兩個部分。另一方面，當時大家公認的化學理論是，物質乃是依靠陽性原子與陰性原子的電引力來結合的。

這兩種觀念，大致上沒有矛盾，因為電解的現象可以視作外在電力克服原子間的電力之後果。

這種觀念正在獲得普遍肯定時被提出來的「電離理論」——即使沒有電場，電解質也經常電離成為離子——不能立即被接受，因為大家當然要問，把分子拆散成為離子所需的力，究竟是什麼？

然而，乍看之下互相沒有關係的幾項實驗事實，後來竟然能夠根據電離理論來順利說明了。尤其是電解質溶液的滲透壓與凝固點下降，均能利用電離理論說明清楚。

電離理論本身，並不是完整的理論，後來需要經過各種修正，但對物質結構的探討，它確實提供了新的觀念。

二、離子的移動速度

格洛吐斯的電解理論，大約流傳 50 年。可是，化學家發覺，食鹽水的電解時，食鹽水的濃度，在溶液中不一定均勻變小。

藍色硫酸銅 (CuSO_4) 水溶液的電解時，這種現象可以看得特別清楚。隨着電解的進行，溶液的藍色逐漸變淡，但這變化情形並不均勻，而在陽極附近，藍色的消失最為顯著。

對這些現象，德國物理學家及物理化學家希特夫 (Johann Wilhelm Hittorf, 1824~1914) 認為，插入在電解質溶液中的兩支電極，施加電壓時，也許帶正電荷或帶負電荷的粒子在溶液中移動，因而

搬運電荷。此外，希特夫又主張，「帶電粒子在電解質溶液中移動的速度，因粒子種類而異。」換言之，帶正電荷或帶負電荷的粒子（即今天的所謂離子），在水中游泳的速度不一樣。

圖1(a)表示電解開始前的狀態。爲了簡單起見，假設電解開始後只有陽離子能夠移動。

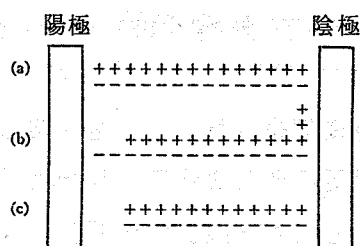


圖1

經過一段時間之後，兩個陽離子從左邊移動到右邊，但陰離子完全沒有移動〔見圖1(b)〕。然後，兩個陽離子從陰極獲得兩個電子而變成金屬。因爲溶液中的陽離子總數與陰離子總數必須相等，所以陽極處也要有兩個陰離子失去電子〔見圖1(c)〕。

就整個電解質而言，其質量當然會減少，但其減少情形並不均勻。能動的陽離子，在陽極處其濃度顯著降低，但不動的陰離子，在陽極處其濃度也降低。

希特夫發覺，只要在電解的過程中調查電解質的組成，即可求出陽離子與陰離子的相對速度。事實上，濃度顯示明顯的差別，而1853年，他終於求得離子的相對速度。如此，化學家對電解現象開始有

了初步的認識。在導線內流動的電流，其本性究竟爲何，這一點暫且不管，至少在溶液中是以不同速度而移動的帶電粒子（離子）來搬運電荷的。

三、科耳勞奇定律

果真如同希特夫所想，電解時的溶液中，電荷由帶電粒子（離子）來搬運，則電解質溶液所顯示的電阻，應該可以視作離子容易不容易移動的指標才對。換言之，離子的移動愈快，電阻愈小，反之，離子的移動愈慢，電阻愈大。

德國實驗物理學家科耳勞奇 (Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch, 1840 ~ 1910) 注意到這一點，決定要測定電解質溶液在電解條件之下的電阻。結果，他發現電阻隨電解質的種類與濃度而改變。

電阻大就是表示不容易傳電。科耳勞奇對電導率 (electric conductivity) 下定義，來表示傳電的難易。

$$\text{電導率} = \frac{1}{\text{電阻}}$$

由於電導率因電解槽的構造而改變，爲了容易比較，利用相隔1cm的電極之間含有1莫耳電解質的電解槽所測得的電導率，定義爲莫耳電導率。

因爲極板之間有1莫耳的離子在搬運電荷，所以乍看之下莫耳電導率似乎可以與濃度沒有關係。

然而，實際測定顯示，隨着濃度的降低，莫耳電導率逐漸增大。就氯化鉀而言，濃度從 0.100mol/l 變化到 0.001mol/l 時，莫耳電導率大約增大 20%。

於是，科耳勞奇把各種物質的莫耳電導率與濃度平方根 ($\sqrt{c}$) 之關係畫成圖形，發現鹽酸 (HCl) 與氯化鉀 (KCl) 的情況是大致成為直線 (見圖 2)。

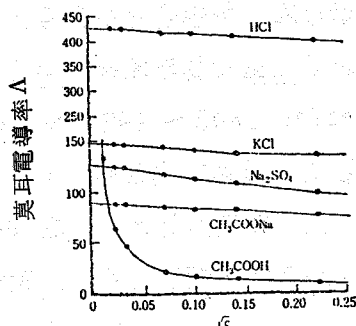


圖 2

將這直線延長到 $\sqrt{c} = 0$ 時所得的莫耳電導率值，到底代表什麼意義？因為濃度等於 0，所以完全不含電解質？不，不是這樣的。這一點可以視作相當於溶液逐漸稀釋到極限的狀態。

科耳勞奇發覺，在這極限狀態，陽離子與陰離子可以視作互相不影響對方而獨立移動。濃度較高時，兩種離子各自移向電極的過程中，互相吸引而使其移動速度降低。在無限稀釋的狀態之下，各離子都是孤單的游泳選手。

根據以上的想法，氯化鈉 (NaCl) 等鹽類的極限狀態電導率 (Λ^∞)，應該可用兩種離子 Na^+ 與 Cl^- 在極限狀態的固有電

導率 Λ^+ 與 Λ^- 之和來表示才對 (Λ^+ 與 Λ^- 分別叫做各離子的極限莫耳電導率)，即

$$\Lambda^\infty = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

這關係是 1885 年科耳勞奇發現的，叫做「獨立移動定律 (law of independent migration)」。

表 1 是極限莫耳電導率的數值。單位 S 叫做西門子 (siemens)，又叫做姆歐 (mho)。與其要把 S 視作容易傳電的尺度，不如把它視作 $1/\text{電阻}(\Omega)$ ，比較容易理解。表 1 的用法很簡單。例如，雖然圖 2 中沒有氯化鈉的數據，但可利用表 1 的數值，容易求出。

表 1 離子的極限莫耳電導率 ($\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$)

離子	Λ^+	離子	Λ^-
H^+	349.8	OH^-	198.3
Na^+	50.1	Cl^-	76.4
K^+	73.5	CH_3COO^-	40.9

在無限稀釋狀態之下，

$$\begin{aligned}\Lambda^\infty(\text{NaCl}) &= \Lambda^+(\text{Na}^+) + \Lambda^-(\text{Cl}^-) \\ &= 50.1 + 76.4 \\ &= 126.5\end{aligned}$$

敬請注意，表 1 的莫耳電導率值，與離子移動速度有密切關係。

然而，科耳勞奇又發覺，另外還有一群物質，不能用上述方法來處理。其中一例是圖 2 中的醋酸 (CH_3COOH)。濃度較高時，圖形成為直線，但隨著濃度的降低，電導率急速增大，在濃度 0 的極限狀

態，竟然顯示無限大的電導率。換言之，不能依據離子的莫耳電導率來計算極限狀態的數值。應用在氯化鈉的方法，對醋酸是行不通的。也就是說，

$$\begin{aligned}\Lambda^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) \\ &= \Lambda^+(\text{H}^+) + \Lambda^-(\text{CH}_3\text{COO}^-) \\ &= 349.8 + 40.9 \\ &= 390.7\end{aligned}$$

這種關係不會成立。

這究竟是為什麼？遵循離子獨立移動定律的物質，科耳勞奇把它叫做「強電解質」，否則叫做「弱電解質」，但這兩種電解質有什麼差異？

化學家逐漸明白電解的過程時，不明白的新事實又出現了。

四、滲透壓的發現

古人可能已知，蔬菜加鹽搓揉，水分就跑到外面來，而蔬菜也焉了。然而，把這件事當做科學現象來研究的第一個人是，十八世紀法國物理學家諾列（1700～1770）。

諾列把瓶子充滿以酒精，用毛豬的膀胱膜來把瓶口蓋住，並且爲了遮擋空氣，把瓶子沉在水中。可是，2～3小時後，膜居然鼓起來了。

諾列也做了相反的實驗。他把瓶子充滿以水，用膀胱膜蓋住，沉在酒精中。結果，膜逐漸凹下去。諾列對這些觀察的解

釋是，「膀胱膜的一側與水接觸，他側與乙醚接觸時，兩種液體競相通過膀胱膜，但膜讓水優先通過。

後來，「滲透壓（osmotic pressure）」受到細胞學家的注意。新葉是因爲這種滲透壓而鼓起來的。細胞的活原形質膜會妨礙溶質的通過，因而產生滲透壓。爲了利用人工的方法來重新實現作用在活細胞內的滲透壓，科學家採用各種裝置。

圖3表示德國植物學家裴法耳（Wilhelm Pfeffer, 1845～1920）使用的裝置。 z 是裝有半透膜的素陶筒， v 及 t 是玻璃部分，而水銀壓力計 m 固定在玻璃部分。約在1877年，裴法耳用1%蔗糖溶液來充滿容器 z ，把它沉在純水中，則因水進入 z 中而蔗糖不能出來在 z 的外面，因而出現滲透現象。壓力計的讀數高達50 cm汞柱（大約2/3氣壓）左右。



圖3

裴法耳的這項發現，其重要性並沒有立即受到承認。另一方面，因孟德爾定律的再發現而聞名的荷蘭植物學家德富里斯（Hugo De Vries, 1848～1935），1900

年正在研究植物枯萎的現象。植物浸在淡水中就伸直，但浸在較細胞液為濃的鹽類溶液就因脫水而枯萎。然而，選擇介在二者之間的適當濃度時，即可造出沒有水的進出之鹽類水溶液，亦即細胞液與滲透壓相等的鹽類水溶液。德富里斯發現，這些水溶液的凝固點（均較純水為低！）都是相等的。這是把「凝固點下降（freezing point depression）」與滲透壓連起來的重要關鍵。

五、范托夫滲透壓定律

德富里斯把自己實驗的結果與裴法耳的實驗結果，一併告訴他在阿姆斯特丹（Amsterdam）大學的同事范托夫（Jacobus Henricus Van't Hoff, 1852～1911）。范托夫是荷蘭的物理化學家，他立刻認出這現象在化學上有重要的意義。然後，他開始做有系統的研究。

表 2 蔗糖溶液的滲透壓

濃 度 (c) (%)	滲透壓 (p) (mmHg)	$\frac{p}{c}$
1	535	535
2	1016	508
4	2082	521
6	3075	513

首先，范托夫測定蔗糖水溶液的滲透壓，得到表 2 所示的結果。滲透壓除以濃度的數值，大致上是一定的。這件事酷似

氣體壓力與莫耳數的關係。密閉溶液中的溶質分子，與密閉氣體一樣，對其容器有壓力的作用。如果溫度與容器體積一定，則其壓力與撞及器壁的分子數成正比。氣體或溶質的莫耳數保持一定而把體積改為兩倍，或體積保持一定而把氣體或溶質的莫耳數改為 1/2 倍，這兩種情形完全一樣。這樣想來，滲透壓可以說是遵循波以耳定律的。

范托夫進一步證實，滲透壓也遵循查理定律。裴法耳也早已知道，溫度的升高可使滲透壓增高，但范托夫利用熱力學理論來順利推導裴法耳所發現的事實。

前面已經說過，范托夫提議氣體的狀態方程式，可以根據波以耳定律與查理定律來推導出來。其結果如下：

$$PV = RT$$

式中，P 是氣體的壓力，V 是氣體的體積，T 是絕對溫度，而 R 是所謂氣體常數的比例常數。

范托夫把這公式推廣到溶液來適用。換言之，滲透壓與溫度相同時，各種不同溶液的一定體積中，含有同數目的分子。同樣地，壓力與溫度相同時，同體積的氣體含有同數目的氣體分子。

他又算出氣體常數，並且證明，使用這常數來計算所得的滲透壓數值，與實際測定值相當一致。

氣體與液體，乍看之下是完全不同構造的這兩種系統，居然遵循同一定律，這

件事實使當時的科學家深受感動。大自然看來非常複雜，但是支配大自然的定律極其簡單，而且定律的數目也有限。

滲透壓理論的完成，意味著物質分子量測定的新方法已被開發了。利用亞佛加厥定律，可以測定氣體分子的分子量，而利用滲透壓法，不容易氣化的物質（例如蔗糖），其分子量也可以測定出來了。

六、拉午耳定律

1822年，法拉第已經發覺，溶液與純粹液體相較，溶液的沸點稍微偏高。

溶液顯示的沸點與純溶劑顯示的沸點，其差數叫做溶液的「沸點上升（boiling point elevation）」。例如，10%食鹽水的沸點大約 101.94°C ，故沸點上升是

$$101.94^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C} = 1.94(^{\circ}\text{C})$$

同樣地，溶液的凝固點一定較純溶劑的凝固點為低，其差數叫做「凝固點下降」。10%食鹽水的凝固點大約 -7.07°C ，故凝固點下降是

$$0^{\circ}\text{C} - (-7.07^{\circ}\text{C}) = 7.07(^{\circ}\text{C})$$

然而，由於下述的理由，溶質質量與沸點上升之間的關係，化學家不大清楚。

法國物理化學家拉午耳（François Marie Raoult, 1830 ~ 1901）不用當時一般化學家所用的鹽類來當溶質，而改用有機物來調查沸點上升與凝固點下降。

1882年，拉午耳發覺，100 g 水中含有

1 g 溶質的水溶液，其凝固點下降與溶質分子量的乘積，大約等於常數。這件事實意味著，凝固點下降不是視溶質的種類而定，是僅視其分子數而定。這一點也是類似氣體的性質。

拉午耳在 100 g 溶劑（水、苯 C_6H_6 、硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 、二溴化乙烯 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ 、甲酸 HCOOH 、醋酸 CH_3COOH ）中溶解各種物質 1 g，來測定其凝固點。每次測定中，他都觀察到凝固點的下降。倘若把這下降值 A 與溶質分子量 M 的乘積定義為莫耳凝固點下降，則就廣泛溶質而言， MA 值是一定。今天的莫耳凝固點下降之定義是，液劑 1 kg 中溶解溶質 1 莫耳的溶液所呈現的凝固點下降。表 3 表示一些溶劑的莫耳凝固點下降與莫耳沸點上升。

表 3 莫耳凝固點下降 K_f 與莫耳沸點上升 K_b

	凝固點 ($^{\circ}\text{C}$) K_f		沸點 ($^{\circ}\text{C}$) K_b	
水	0.00	1.86	100.0	0.51
醋酸	16.6	3.90	—	—
苯	5.5	5.12	80.1	2.53
乙醚	—	—	78.4	1.20

此外，拉午耳又發現，溶液的蒸氣壓下降也顯示同樣的結果。換言之，他確認各種不揮發溶質與溶劑所組成的溶液，其蒸氣壓下降（即純溶劑的蒸氣壓 P_0 與溶液的蒸氣壓 P 的差數 $\Delta P = P_0 - P$ ）與溶質的濃度成正比。就溶劑 100 分子含有

溶質 1 分子的溶液而言，其蒸氣壓比溶劑的蒸氣壓低 1 %。用今天的措詞來說，溶液的蒸氣壓可用溶劑的蒸氣壓與溶劑的克分子份數 (molar fraction) x 之乘積來表示，即

$$P = xP_0$$

就上例而言， x 大約等於 0.99，故 $P_0 - P \approx 0.01 P_0$ 。

在純溶劑表面的，都是溶劑分子。但在溶質與溶劑分別混合 1 莫耳的溶液，其表面的溶劑分子減少成為純溶劑時的一半。然而，能夠氣化的是表面的分子，所以這 1 : 1 溶液的溶劑所顯示的蒸氣壓，當然是起初時的 1/2。

可是，拉午耳發覺這件事有重大的例外。鹽類、酸、鹼等許多無機物的凝固點下降，比他的理論值為大。

范托夫發現，不遵循拉午耳定律的物質，其滲透壓也不遵循狀態方程式 $PV = RT$ 。食鹽就是其代表性物質。雖然范托夫不明白其中的道理，但他把這些物質的狀態方程式寫成

$$PV = iRT$$

范托夫的 i 係數，隨濃度而變，但就同一溶質而言，在滲透壓與凝固點下降方面均可使用。換言之，對這些物質，只要分別以 iK_f 與 iK_b 來代替 K_f 與 K_b 即可。 i 是溶質的固有值，與待測物質無關。表 4 表示電解質溶液的凝固點下降數據，而表 5 表示根據表 4 的數據所求出的范托夫係數 i 。

七、阿瑞尼士電離理論

表 4 電解質水溶液的凝固點下降 iK_f

莫 耳	NaCl	HCl	CuSO ₄	H ₂ SO ₄
0.001	3.66	3.690		
0.01	3.604	3.601	2.703	4.584
0.1	3.478	3.523	2.08	3.940
1.0	3.37	3.94	1.72	4.04

表 5 范托夫係數 i

莫 耳	NaCl	HCl	CuSO ₄	H ₂ SO ₄
0.001	1.97	1.98		
0.01	1.94	1.94	1.45	2.46
0.1	1.87	1.89	1.12	2.12
1.0	1.81	2.12	0.93	2.17

食鹽等物質所顯示的滲透壓，蒸氣壓下降與凝固點下降的異常現象，能夠把這些現象說明清楚的理論，到了 1880 年代後半期始由瑞典化學家及天文學家阿瑞尼士 (Svante August Arrhenius, 1859~1927) 提出。

阿瑞尼士主張，「電解質溶解在水中時，其中一部分會分成離子，亦即會電離。」就食鹽的情形而言，會分成陽離子 Na^+ 與陰離子 Cl^- 。這叫做阿瑞尼士「電離理論 (theory of electrolytic dissociation)」。

根據他在 1887 年的主張，許多鹽類、強酸與強鹼，幾乎完全離解。因此，這些溶液的化學性質，應該能夠以各個離子的性質之和來表示才對。

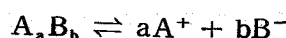
縱使沒有完全離解的電解質，只要加水降低其濃度，最後還是完全離解。由於離解時的溶液所顯示的電導率可由其構成離子的電導率求出 (科耳勞奇定律)，阿

瑞尼士把離解分子數對總分子數的比率叫做「離解度 (degree of dissociation)」 α ，用下式來定義。

$$\alpha = \frac{\text{離解分子數}}{\text{總分子數}} = \frac{\text{實測電導率}(\Lambda)}{\text{結算電導率}(\Lambda_{\infty})}$$

阿瑞尼士立刻發覺 α 與 i 之間的關係。氯化鈉的范托夫係數 i 等於 2，意味著表觀上含有兩倍粒子，而這係數 i 則相當於 NaCl 完全電離所形成的離子數 Na^+ 與 Cl^- 。

一般而言，假設電解質 A_aB_b 電離成為 a 個 1 價陽離子與 b 個 1 價陰離子，即



設電解質的莫耳濃度為 m ，離解度為 α ，則非離解電解質的濃度為

$$m - m\alpha = m(1 - \alpha)$$

因為陽離子與陰離子的濃度分別為 $ma\alpha$ 與 $mb\alpha$ ，所以設離子總數 $a + b = \nu$ ，則

$$\begin{aligned} m(1 - \alpha) + ma\alpha + mb\alpha \\ = m(1 - \alpha) + m\alpha\nu \end{aligned}$$

表 6 用不同方法估計的 α (HCl)

莫耳	Λ	$\alpha = \Lambda / \Lambda_0$	i	$\alpha = (i - 1) / (2 - 1)$
0.	(426.16)	1.00		
0.001	421.36	0.99	1.98	0.98
0.005	415.80	0.98	1.95	0.95
0.01	412.00	0.97	1.94	0.94
0.05	399.09	0.94	1.90	0.90
0.1	391.32	0.92	1.89	0.89
0.5	359.2	0.84		
1.0	332.8	0.78	2.12	1.12

根據定義，

$$i = \frac{m(1-\alpha) + m\alpha\nu}{m} = 1 - \alpha + \alpha\nu$$

$$\therefore \alpha = \frac{i-1}{\nu-1}$$

換言之，離解度 α 有兩種求法。一種是由電導率求出，另外一種是由凝固點下降所得的係數 i 來求出。這兩種方法是互相毫無關係的實驗方法，雖然如此，如果所得的結果完全相同，則可證明其所根據的電離理論之正確性。

表6表示以鹽酸為例，由電導率求出的 α 與由凝固點下降所得係數 i 來求出的 α 。濃度比較稀薄時，相當一致，可以成為阿瑞尼士理論的有力證據。

水，(3) 0.10 mol/l 醋酸，與(4) 0.10 mol/l 蔗糖水溶液，觀察小燈泡的燈光變化。

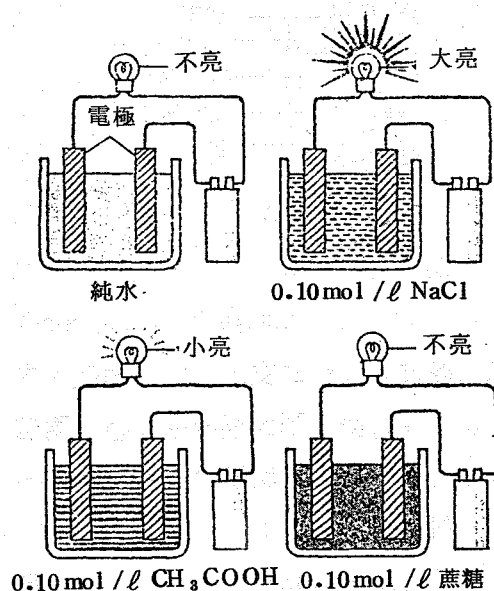


圖 4

這是小學時代就很熟悉的實驗，但明白了電離理論建立的過程以後再度觀察，所受的印象自然不同吧。

八、電離理論示範實驗

實驗器材：

電池

燒杯

電極

含有小燈泡與電極的電路

氯化鈉

蔗糖

醋酸

蒸餾水

實驗步驟：

電路裝接如圖4所示，燒杯內分別放入(1)純水（蒸餾水），(2) 0.1 mol/l 食鹽

九、簡易驗證實驗

為了驗證阿瑞尼士電離理論，最簡便的實驗可能是凝固點下降法。

實驗器材：

凝固點測定裝置（見圖5）

乙醇（無水）

工業用食鹽

氯化鈉

凝固點測定裝置的製作：

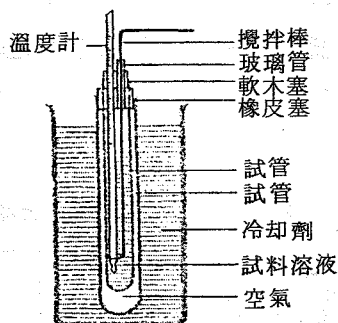


圖 5

挑選一支可以放入另外一支的一共二支試管（ $20 \times 150\text{mm}$ 與 $25 \times 200\text{mm}$ ），夾入橡皮管以免二支試管邊緣相碰。內側試管要插入鑽了兩個洞的橡皮塞，兩個洞內分別插入溫度計與攪拌用短玻璃棒。

試料溶液的製備：

溶質要使用丙醇（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ，分子量 58）與食鹽（ NaCl ，分子量 58.5），製造表 7 所示的混合物。

表 7 試料溶液的組成

溶質質量(g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0
水的質量(g)	9.0	18.0	36.0	72.0	90.0	90.0

冷却劑要使用工業用食鹽飽和溶液 1 ℓ 加上冰 2.3kg 製成的。

凝固點下降的測定：

把試料溶液放入內側試管，整個浸入冷却劑中，立刻開始攪拌。每隔 1 分鐘讀出並記錄溫度計的讀數，繪製時間與溫度的關係圖。

溶液到達凝固點時，從冷却劑中取出裝置，等到試料變成液體。時間與溫度的

數據要反覆採取 3 次。

對各種試料做同樣的測定。

數據處理：

根據這些數據來比較水·丙醇系與水·氯化鈉系的凝固點，求出各種濃度之下的電離度。

十、對電離理論的反駁

我們把電離理論當做理所當然的理論來接受，所以對於食鹽在水溶液中電離成為鈉離子（ Na^+ ）與氯離子（ Cl^- ）的事，一點也不懷疑。因此，我們驚聞，1884 年阿瑞尼士首次發表他的電離理論時，瑞典化學家們完全無動於衷。

對阿瑞尼士的反駁，其依據如下。對當時化學家而言（對現代的化學家也是一樣），食鹽是極其穩定的物質。事實上，食鹽的生成熱頗大。然而，阿瑞尼士理論給人的印象是，這樣穩定的食鹽，只是溶解在水中，就分解成為鈉與氯。

鈉（ Na ）與鈉離子（ Na^+ ），氯（ Cl ）與氯離子（ Cl^- ），是完全不同的物質，其性質也不同，這一點當時的化學家還不能理解。他們以為，如果食鹽分解成為鈉與氯，則鈉應該與水反應，而且應該會發生氯的刺激性氣味才對。

此外，陽離子與陰離子在水溶液中自由自在地到處游泳，這種想法當時的許多化學家也不能理解。正電荷與負電荷應該

彼此被庫侖力吸引而合為一體，變成中性分子才對。如果像電解那樣，只有在施加電壓時始產生離子，那還有點道理。這就是反駁者的立場。

然而，電離理論能夠順利說明電導率、滲透壓、凝固點下降等許多現象。這些事實足夠使反駁者無言以對。特別是因為范托夫與奧斯托惠耳特的全力支持，電離理論逐漸普及了。

可是，到了20世紀初葉，科學家發現，電離理論也有問題。這個問題，好像是波以耳查理定律不能完全適用於實際氣體一樣。例如，強電解質溶液的濃度升高時，由電導率求出的離解度 α ，與由滲透壓或凝固點下降求出的離解度，不大一致，而且也出現 $\alpha > 1$ 的情形。這顯然是矛盾。可見電離理論需要某種修正。

十一、晶體中有離子的證據

1912年，英國物理學家布拉格父子（父William Henry Bragg, 1862~1942；子William Lawrence Bragg, 1890~1971）利用X射線晶體分析法，闡明食鹽的晶體結構。根據他們的研究，在食鹽晶體中，鈉原子與氯原子交替排列，沒有分子單位的存在（見圖6）。在晶體狀態，至少辨認不出阿瑞尼士所謂的未離解分子NaCl。

另一方面，科學家又發現，由於X射

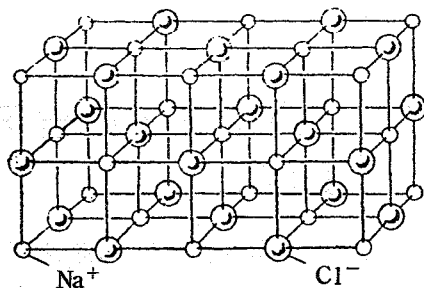


圖 6

線分析法，不但可以知道原子的位置，而且可以知道原子擁有幾個電子。

例如，假設氯化鉀(KCl)的晶體由中性鉀原子(K)與氯原子(Cl)所組成，則如圖7(A)所示，電子數並不均勻。a面

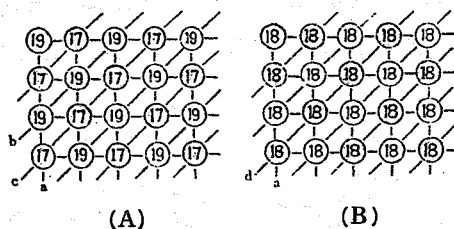


圖 7

由電子數17與19的原子所組成，但b面與c面分別由電子數19與17的原子所組成。然而，根據實際觀察，所有的面都分辨不出，各面均由電子數相等的原子所組成。顯然這是表示，鉀失去一個電子而變成鉀離子 K^+ （電子數18），而氯獲得一個電子而變成氯離子 Cl^- （電子數18）〔見圖7(B)〕。

因此，只要能夠說明溶質溶解在水中時陰陽兩種離子各自分散，則晶體由離子組成這件事，可以說能成為電離理論的有

力證據。

十二、溶劑的角色與離子間的反應

電離理論與滲透壓理論的特徵是，完全忽略溶劑的角色。事實上，范托夫所想的稀薄溶液與氣體的類似中，溶劑對稀薄溶液的作用相同於真空對氣體的作用。

可是，科學家逐漸明白，溶劑在電解質溶液中所扮演的角色。尤其是水，當溶質是電解質時，水與溶質發生強烈的交互作用。事實上，水溶液中的各種離子，都被本身具有極性的水分子所包圍（見圖8）。這叫做「水合作用（hydration）」。

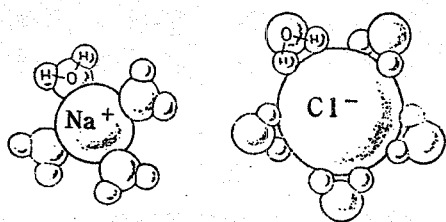


圖 8

離子因水合作用而顯著穩定化。換言之，水合作用的過程是發熱反應。

圖9表示這種關係。為使食鹽晶體1莫耳氯化，必須抵抗作用在陽離子與陰離子之間的庫倫力。這時所需的能量是，每莫耳184 kcal。然而，使食鹽晶體溶解在水的過程也是吸熱反應，所需的能量只是每莫耳1 kcal。這差額相當於氣態離子與水溶液中的離子（即被水合的離子）的能

量差。換言之，相當於食鹽1莫耳的氣態離子（鈉離子1莫耳與氯離子1莫耳）被水合的過程是發熱反應，其發熱量每莫耳高達143 kcal。

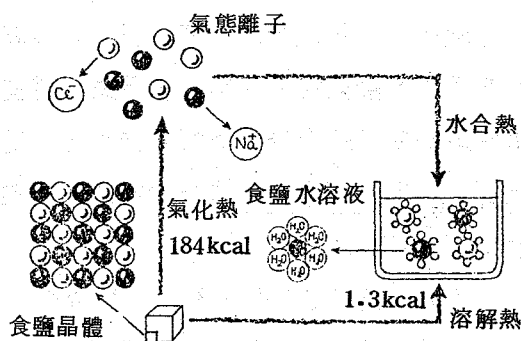


圖 9

另外必須考慮的一點是，水的介電常數。所謂介電常數是，電解質被置於電場中時，其極化（即分成正電荷與負電荷）程度的指標。在介電常數為 ϵ 的溶劑中，作用在正電荷與負電荷之間的庫倫力，依照下式而減小。

$$f = \frac{q^+q^-}{\epsilon r^2}$$

由於水的 ϵ 是80，所以把鹽類溶解在水中，使其變成各個分散的離子所需的能量，只要使晶體氯化成為各個分散的分子所需的能量之1/80就夠了。

還有必須考慮的是，溶液中離子之間的交互作用。例如，濃度1mol/l的食鹽溶液，其離子之間的距離是大約9Å（=9 × 10⁻⁸ cm），相當於常溫50氣壓狀態的氣體。距離在這種程度時，離子之間的交互作用再也不能忽略了。

※ ※ ※ ※ ※ ※

離子的速度

把離子比喻成爲游泳選手時，究竟誰是最快的選手？表 8 表示測定的結果。一看便知， H^+ 與 OH^- 特別快。例如，相隔 1 cm 的電極之間，施加 1 V 的電壓時， Na^+ 以 5.19×10^{-4} cm/s 的速度來移動。

表 8 離子的移動速度 [(cm/s)/(V/cm)]

離子	速 度	離子	速 度
H^+	36.3×10^{-4}	OH^-	20.5×10^{-4}
Na^+	5.19×10^{-4}	Cl^-	7.91×10^{-4}
K^+	7.61×10^{-4}	I^-	7.95×10^{-4}

就 H^+ 離子來想，速度似乎視離子的大小而定，小巧玲瓏的 H^+ 離子，不像其他離子那樣行動遲鈍，可以輕快地游來游去。然而， OH^- 離子不能算是很小的離子。而且由金屬離子的數據看來，速度好像與離子的大小沒有多大關係，幾乎都是一樣。離子的大小似乎不是問題。

其實， H^+ 離子與 OH^- 離子都是水合離子，周圍附着許多水分子，絕對不能算是很小。唯有這迅速移動的 H^+ 離子與 OH^- 離子是遵循格洛吐斯的想法的，這種看法怎樣？因爲離子本身並不移動，只有電荷像傳球般地被傳送過去，當然快了。

此外，有趣的是，與氣體分子速度的比較。依照基於氣體分子動力論的計算，在一般條件之下，氣體的速度是大約

10,000 cm/s。可是，就離子而言，相隔 1 cm 的電極之間，施加 100 V 的電壓時，其速度才達 0.05 cm/s。

經過溶劑化作用 (solvation) 而變大的離子，大概是遭受溶劑分子的阻礙，沿著彎彎曲曲的路徑，慢吞吞地跑吧。

十三、電解質溶液的新理論

把上節所述的一些考慮包含進去的電解質溶液新理論，在 20 世紀初葉，由丹麥物理化學家比厄路姆 (N. Bjerrum, 1879 ~ ?) 與美國物理學家路以士 (Gilbert Newton Lewis, 1875 ~ 1946) 等人的研究而顯著發展。

根據新理論，其前提是，在強電解質的稀薄溶液中，溶質完全離解成爲離子。然而，各個離子不是完全獨立，而是被帶著異性電荷的離子所包圍 (見圖 10)。陽離子具有陰離子所造成的離子雲 (ion-atmosphere)。一如電導率實驗時，在電場中，各離子朝向相反方向移動，因而當初造成的離子雲發生紊亂。這紊亂的作用方向是，要克服因電場而產生的電流之方向。

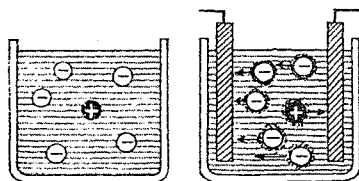


圖 10

這種電流的減少，阿瑞尼士以爲搬運電荷的離子數之減少，但新理論則認爲這是異性離子交互作用的後果。

由於溶液的濃度愈高離子氛愈強，這種電流的減少，濃度愈高減少愈多。因此，莫耳電導率的減少與濃度成正比。

1923年，荷裔美國物理學家狄白（Peter Joseph Wilhelm Debye, 1884～1966）與德國物理學家及物理化學家胡克耳（Erich Armand Arthur Joseph Huckel, 1896～？）使這種理論作定量性的發展，證明新理論能夠完滿說明實際觀

測所得的測定值。如此，狄白·胡克耳理論使阿瑞尼士電離理論得以發展，終於完成電解質溶液理論。

參考資料

1. 安田德太郎編譯：「大自然科學史」，共12卷，（三省堂）。
2. 鎌谷親善等譯：「現代化學史」，（みすず書房）。
3. 久保昌二：「化學史」，（白水社）。