电离学说的“一桶水”：4个历史阶段的来龙去脉

原创 2018-01-03 冯晓颖，陈艳月 化学教育期刊

**电离学说的发展历程及启示**

冯晓颖1   陈艳月2

1  首都师范大学教师教育学院  北京  100037

2  首都师范大学教育学院  北京  100037

**摘要**

系统地研究了电离学说的发生、发展过程，发现电离学说与电解质溶液理论相伴发生、发展；电离学说的发展历程可分为4个历史阶段：对溶液的早期认识、电化学重要概念的提出、电离理论的提出、电离学说的完善。

**关键词**

电离；电解质；离子；法拉第；阿累尼乌斯

电离学说在化学发展历程中占有重要地位。它促进了酸碱理论的发展，推动了质子理论、电子理论的提出以及溶液理论的完善。电离理论对理解溶液的性质、离子的行为，建构水解、平衡等概念有重要的意义。在中学化学教学中，酸、碱、盐、电解质、离子反应、各类平衡问题以及电化学等内容都涉及到电离学说[1]。学生在学习该部分知识时，常出现迷思概念，如“电离是在通电的条件下产生的”“能导电的都是电解质”等[2]。这些迷思与电离学说发展过程中科学家的错误认识有相似之处。因此，系统地梳理电离学说在不同历史时期的内容，明确重要概念的提出缘起与界定，能够加深学生对电离概念的理解，提升学生对科学本质的认识，促进学生认知方式的转变。

经过文献检索，发现廖正衡[3]、郭保章[4]、应礼文[5]等人都曾撰文介绍阿累尼乌斯（Svante August Arrhenius，1859-1927）的生平、求学经历，以及阿累尼乌斯电离理论的确立过程。对此领域中的其他科学家，如戴维（Humphry Davy，1778-1829）、法拉第（Michael Faraday，1791-1867）、德拜（Peter Joseph William Debye，1884-1966）等人的研究介绍很少。而这些科学家系统总结了前人对溶液的早期认识，提出了重要的电化学概念，在阿累尼乌斯之后进一步发展了近现代电离理论。这些工作对于电离理论的确立、发展和完善是必不可少的。它们是电离学说的重要组成部分，与阿累尼乌斯的电离理论共同构筑了完整的电离学说体系。目前，国内关于电离学说体系发生、发展历程的系统研究并不多见，因此，从对溶液的早期认识、提出重要电化学概念、提出电离理论、电离理论的完善4个阶段对电离学说的确立与发展进行系统地研究，厘清重要的科学事件与关键节点，并进行一定的思考。

## ****1 对溶液的早期认识****

人们对溶液认识的不断深化促进了电离理论的提出与发展。人类研究溶液的历史悠久。在四五世纪时，希腊炼金术士辛内索（Synesios）制作了一种比重计来测量酒、醋、牛奶、蜂蜜等水溶液的相对密度[6]190-191。医药化学时期，很多人从事矿泉水的研究，从而促进了有关溶液的分析和对溶液中各种定性反应的认识[7]133-139。在前人实践的基础上，英国化学家波义耳（RobertBoyle，1627-1691）全面总结了当时已知的关于水溶液的各种检验方法和化学反应，并提出了鉴定多种物质组成的定性方法。他发现不少植物浸液在酸、碱中呈现不同颜色，他将这些浸液叫作（酸、碱）指示剂，并发明了石蕊试纸[8]。波义耳的工作为溶液理论的产生奠定了基础。

## 2 提出电化学重要概念

1800年，意大利物理学家伏打（Alessandro Volta，1745-1827）发明了伏打电堆，开创了电学发展的新时代。同年，英国化学家尼柯尔森（William Nicholson，1753-1815）和卡里斯尔（Anthony Carlisle，1768-1840）用伏打电池成功电解水并发现了酸、碱、盐溶液的导电性，拉开了溶液电性质研究的序幕。

随后，英国化学家戴维开始研究盐溶液的电解。根据一系列实验现象，戴维认为氢、金属及碱类都带正电，所以被阴极吸引；而氧、酸类则都带负电，被阴极排斥。为解释这些电荷产生的原因，他提出了接触学说，认为不同的原子在相互接触时，会彼此感应而分别带上相反的电荷，异性电荷促进了原子的结合，而电离作用又迫使它们离解[9]。

为进一步确定电解产物的质量，英国科学家法拉第用伏打电堆进行了定量电解实验。通过对Na2SO4溶液、ZnSO4溶液、淀粉-KI溶液等的研究，法拉第提出了电化学当量定律。他定义了一系列电化学术语，如电极、负（阴）极、正（阳）极、离子、负（阴）离子、正（阳）离子、电解质、电解作用等。但法拉第在当时赋予这些术语的含义与它们在今天的定义不同。1834 年法拉第在《关于电的实验研究》中提出[10]：（1）当电流通过电解质溶液时，溶液中的电解质离解为2部分，分别向2个电极移动。（2）电解前未分解的物质叫作电解质，传输电流的电解产物叫作离子，带正电荷向阴极（Cathode）移动的离子叫作阳离子（Anion），带负电荷向阳极（Anode）移动的离子叫作阴离子（Cation）。法拉第认为电流通过电解质溶液时电解质发生分解，即先通电流，后有离子，这一论断在当时获得了大多数科学家的认同。

**3 电离理论的提出**

3.1  对电解质溶液中离子的深入研究

英国化学家威廉逊（Alexander William Williamson，1824-1904）在1851年发明乙醚的新合成法时提出“化合物分子和其组成原子之间始终处于化合与分解的动态平衡中”的观点。克劳修斯（Rudolf Julius Emanuel Clausius，1822-1888）则在1857年发表看法，认为电解质溶液中分子始终处于动的状态，即每一瞬间都有一小部分离解为正离子和负离子，但离子能短暂地存在，很快又结合成为分子，化合与离解始终在进行并处于动态平衡中，而电离度是很小的[11]。威廉逊和克劳修斯将动态平衡观念应用到溶液中，具有重要的意义。但他们仍然认为电离需在电解的作用下才能发生，常温下不通电的溶液中不可能有大量带电的正、负离子同时存在。

在当时，许多化学家认为，在外电力作用下正离子与负离子向两极移动的速度是相同的。然而在1850年左右，德国化学家希托夫（Johann Wilhelm Hittorf，1824-1914）在进行盐的电解实验时发现，电解过程中两极附近溶液中电解质浓度的下降速度不同，他据此推测不同离子具有不同的移动速度。从1853年到1859年间，他通过大量的盐溶液电解实验，证明不同离子的移动速度确实不同[12]302。1867年到1875年，德国维尔茨堡大学物理学教授科尔劳希（Friedrich W Kohlrausch，1840-1910）系统地研究了电导过程。于1868年发现了离子独立运动规律，证明电解时，正、负离子各自独立地沿自己的路程前进。电解质溶液的当量电导λ是2个常数μ和ν之和，分别只与正、负离子有关。科尔劳希也进一步证实了希托夫的发现。他们2人的发现都暗示着不论是否有电流通过，电解质在溶液中均以离子形式存在。遗憾的是2人都没有得出结论：没有电流通过时，离子在溶液中已经存在[13]。

1872年，法国化学家法夫尔（Pierre Antoine Favre，1813-1880）在研究溶液性质的加和性时，发现盐离解成它自身的组成部分是水的溶解作用的结果。溶解作用使得离解前的组分达到完全游离的状态，或者至少达到彼此独立的状态。这种状态很难测定，但它与溶解前的固有状态有区别。1885年，法国化学家拉乌尔（Francois Marie Raoult，1830-1901）在研究溶质的实验基础上，猜想电解质溶液中存在某种电离。他认为：作为盐的构成组分的“正电基”及“负电基”所单独产生的大部分物理作用可以说明这些“基”（即今天所谓的离子）是简单地混合在溶液中的[7]323-326。

可见，这些化学家的观点中已经暗含了电解质在溶液中电离的思想。但他们都没有提出明确的观点，缺乏足够的证据和系统的表述。

3.2  阿累尼乌斯的电离理论

1884年，瑞典化学家阿累尼乌斯在前人实验成果及自己对电解质溶液导电性研究的基础上，明确提出了电离理论[14]。他认为：当盐溶液在水中时，便自动地、部分地离解为构成组分的正离子和负离子，而并非只有在电流通过时才发生离解。他的观点基于下列事实：与不导电的有机物相比，电解质溶液具有更高的凝固点降低值、沸点升高值及渗透压；正离子与负离子有独立的当量电导值；电解质溶液的折光指数及毛细管现象也都具有正、负离子的加和性。阿累尼乌斯对酸、碱给出了定义，认为溶于水能电离出H+的物质就是酸，溶于水能电离出OH-的物质就是碱。他发现当量的任何强酸和当量的任何强碱发生中和反应时产生相同的中和热；这表明酸在溶液中自动离解出H+，碱在溶液中自动离解出OH-。酸的电离程度，决定了酸的强度。然而，当时主流的观点认为溶液是溶质分子与溶剂分子间发生的化学结合，没有外在的电，电解质不可能自动离解。阿氏的学说遭到了许多科学家的怀疑和反对[15]。10年后，阿累尼乌斯的理论才被化学界广泛接受。

德国物理化学家奥斯特瓦尔德（Friedrich Wilhelm Ostwald，1853-1932）是阿累尼乌斯电离学说的拥护者。他把质量作用定律用于有机酸溶液中离子和分子间的电离平衡，定义当量电导比λ/λ∞ 为 α（电离度），得出“稀释定律”[7]326：

K=cα2/(1-α) = cλ2 / (λ∞ - λ)λ∞

奥斯特瓦尔德把每种有机酸在不同浓度下的电导值带入上式，得出K为常数。但这个公式对强酸、强碱和盐则不适用。1894年，奥斯特瓦尔德在《分析化学的科学基础》[7]573一书中写道：“……强酸与强碱在溶液中总是处于离子状态。……弱酸在水中主要以非离解状态的形式而非离子存在，而只有在溶液中中和时离子才会形成，也就是说中性盐形成时，即使是弱酸的中性盐也是完全离解的。”可见，当时奥斯特瓦尔德已经意识到盐和强酸、强碱大概是完全电离的，弱酸在水中是部分电离的，所以稀释定律对前者并不适用。当时阿累尼乌斯对此未能做出合理解释，这也是阿氏电离理论的重大缺陷[16]。

## 4 电离学说的完善——电解质溶液的经典理论

阿累尼乌斯的电离理论提出之时，没有得到科学家的广泛认可，部分原因是其理论本身存在不足，未能解释：（1）电离过程中离子如何带电；（2）为何理论只适用于稀溶液，不适用于强酸、强碱及各种盐类的溶液；（3）异性带电离子如何在溶液中同时稳定存在[12]305-306。这些疑问随着科学家的不断探索和科学的不断发展得到了解答。

1897年，汤姆逊（Joseph John Thomson，1856-1940）用不同的方法测定了阴极射线粒子的荷质比，证明它们是一种更基本的粒子——电子；1911年，新西兰著名物理学家卢瑟福（Ernest Rutherford，1871-1937）提出“原子行星”模型，阐述了原子中电子的运行轨迹；1913年，莫斯莱（Henry Gwyn Jeffreys Moseley，1887-1915）发现原子序数，确定了原子序数与原子核电荷数、电子数之间的关系；1914-1919年，路易斯（Gilbert Newton Lewis，1875-1946）、柯塞尔（Walther Kossel，1838-1956)）、朗缪尔（Irving Langmuir，1881-1957）和西奇威克（Nevil Vincent Sidgwick，1873-1952）等创立和发展了原子价的电子理论，提出电价是由正、负离子间的库仑引力构成，并总结了电子得失规律[17]。上述原子、电子理论很自然地解释了分子电离后离子带电的原因。

1807年，戴维成功电解了熔融的苛性钠，在实验中他注意到熔融的盐和碱是很好的导体。1920年，德国化学家图班特（Carl Tubandt，1878-1942）和艾格尔特（SEggert，1889-?）发现固态的盐加热到一定温度就可以导电，而熔融时就变为极好的导体，人们设想盐和金属的氢氧化物在固态时就是以离子形式存在的。1913年，英国物理化学家布拉格（William Lawrence Bragg，1890-1971）利用X射线衍射法测定了氯化钠和氯化钾的晶体结构，晶体结构分析证实固态的盐和金属氢氧化物完全是离子化了的[13]。此时化学家们意识到当强酸、强碱和盐分散到溶液中时应完全电离，于是把这类物质称为强电解质。阿氏理论的第2个疑惑得到解答。

对于“异性带电离子为何在溶液中能同时稳定存在”这个问题，目前有3种不同的理论做出解答：

（1）德拜-休克尔的离子互吸理论

1923年，荷兰物理化学家德拜和他的助手德国物理化学家休克尔（Erich Armand Arthur Joseph Hückel，1896-1980）计算了溶液中的“离子间力”对离子运动的影响，提出了强电解质溶液的离子互吸理论，又叫强电解质溶液理论[18]。该理论基于如下假设：假设溶剂是连续的；忽略了离子间的短程力（如排斥力），假设离子间的相互作用力完全来自静电力[16]197-198。理论认为在强电解质溶液中，每一个离子被具有相反符号电荷的离子对称包围着，从而形成“离子氛”。在外电场作用下，中心离子与离子氛快速迁移，新的离子氛来不及建立，于是中心离子和离子氛之间的对称性便不能维持，呈现了偶极状态，离子氛对中心离子的迁移活动便起到了牵制作用，他们把这种力称为“松弛力”。只有当溶液处于无限稀释时，离子氛的“松弛力”才完全消失。他们根据这个理论提出了德拜-休克尔极限定律的原型。

（2）离子缔合理论

1926年，丹麦化学和物理学家卜耶隆（Niels Janniksen Bjerrun，1879-1958）提出了“离子缔合”的概念。由于静电吸引力的存在，在强电解质溶液中，当浓度达到一定值时，离子间可能形成各种形式的“离子对”，这种离子对与未成对离子保持动态平衡。Bjerrum指出，离子间的这种静电吸引作用随着浓度的增大而愈来愈大，甚至可以超过离子热运动的作用力。这样，正、负离子之间就能形成缔合的新单元，叫作“缔合对”[19]。

（3）水合离子理论

1929年，德拜在进行极性分子的有关理论研究时，提出了水合离子理论，认为电解质溶液中离子是以水合状态存在的。他通过测定水分子的偶极矩和介电常数来证明他的观点。水合离子理论解释了为什么溶液中正、负离子可以稳定共存。德拜的这些研究极大地完善了电离学说，获得了普遍认可[7]571。德拜以其在发展、完善电离理论以及粉末X射线衍射方面的卓越贡献获得了1936年的诺贝尔化学奖。

参考文献

[1] 何彩霞.化学教育，2014，35（9）：18-22

[2] 张礼聪.化学教育，2015,36（3）：19-22

[3] 廖正衡.东北师大学报：自然科学版，1986（1）：67-71

[4] 郭保章.化学教育，1986，7（5）：59-63

[5] 应礼文.大学化学，1987，2（5）：55-59

[6] 郭保章. 20世纪化学史.南昌：江西教育出版社，1997

[7] 周嘉华，张黎，苏永解. 世界化学史. 长春：吉林教育出版社，1998

[8] 张家治. 化学史教程. 太原：山西教育出版社，1987：85-86

[9] Davy H. Phil. Trans. R. Soc. Lond，1807，97：1-56

[10] Faraday M. Experimental Researches in Electricity，Vol 1，2nd ed.  London：Richard andJohn Edward TaylorPrinters and Publishers to The University of London，1849

[11] 姚莎. 化学思想史. 长沙：湖南教育出版社，1986：243-247

[12] 赵匡华. 化学通史. 北京：高等教育出版社，1990

[13] 王伟宁. 西北第二民族学院学报:哲学社会科学版，1991（4）：22-25

[14] Arrhenius S. J. Am. Chem. Soc.，1912， 34（4）：353-364

[15] 袁翰青，应礼文. 化学重要史实. 北京：人民教育出版社，1989：335-341

[16] 《化学发展简史》编写组. 化学发展史实. 北京：科学出版社，1980：216-218

[17] 徐光宪. 物质结构(上册). 北京：高等教育出版社，1983：202-219

[18] 林霞. 广西师院学报:自然科学版，1997，14（3）：42-45

[19] 苑宏刚，周立岱，张震斌. 化学工业与工程技术，2006，27（5）：34-38

[20] （美）托马斯·库恩. 科学革命的结构. 金吾伦，胡新和,译.  北京：北京大学出版社，2012

[21] Robert P， Alexander W. Ann. Sci.，1978，35（1）：17-31

[22] （美）卡尔·波普尔. 猜想与反驳. 范景中,译.  北京：中国美术学院出版社，2003：307

[23] Ji X，Tan S，AdidharmaH，et al. Ind. Chem. Eng. Res.，2005，44：7584-7590

[24] 夏波，程萍，保志明. 化学教育，2016，37（19）：13-16

|  |
| --- |
| **引用本文:**    |
| 冯晓颖, 陈艳月. 电离学说的发展历程及启示[J]. 化学教育（中英文）, 2017, 38(21): 76-80 |