



酸與鹼—阿瑞尼斯電離說

電離說的由來

關於電解質水溶液的導電情形，英國著名的科學家法拉第曾做過研究，他認為這是水溶液中帶電粒子流動的現象，他把向正極移動的粒子稱為「負離子」，向負極移動的粒子稱為「正離子」。離子一詞在希臘語中原有「行走」的意思。但法拉第仍然未能完全明白離子到底是什麼？直到瑞典化學家阿瑞尼斯(Svante August Arrhenius, 1859-1927)提出了「解離說」，人們才澄清了離子的概念。

1881年起，阿瑞尼斯進行電解導電情形的研究，他注意到食鹽溶液與蔗糖溶液在某些性質上有顯著差異。1884年他提出解離說作為博士班的畢業論文，在這篇論文中，說明電解質在水中會分解為帶正電的離子和帶負電的負離子，離子就是帶電的原子或原子團。由於當時的人受道耳吞原子說影響，認為原子是不可再分割的，既然不可分割，怎麼能帶電？所以當時阿瑞尼斯的指導教授再進行論文審查時認為這是違反常識的主張，經四小時冗長的爭論後，才以最低分勉強讓這一篇論文過關。



之後，荷蘭的化學家凡特赫夫(Jacobus van't Hoff, 1852~1911)及德國化學家奧斯華德(Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853~1932)等人在看過他的論文後都給予極高的評價。後來他們曾合作研究，建立了離子的理論。

一直到了1987年，英國物理學家湯木生發現了帶負電的電子，且證實電子是原子的一部分。這時大家才明瞭，一個鈉原子如果失去一個電子後，會帶一個正電荷，形成鈉離子(Na⁺)，一個氯原子如果得到一個電子後，會帶一個負電荷，形成氯離子(Cl⁻)。1903年，阿瑞尼斯以電解質解離學說得到諾貝爾化學獎。

阿瑞尼斯除了在解離說上有卓越的貢獻外，在許多研究領域也都有獨到的見解。例如他很早就認為大氣中的二氧化碳會引發「溫室效應」。1889年阿瑞尼斯發表反應速率與溫度的關係，此一方程式稱為阿瑞尼斯反應方程式。

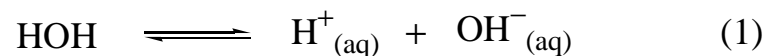
酸與鹼的定義

酸與鹼為生活中常見的物質，例如多數的水果具有酸味，而有些物質則具有鹼味，初期酸鹼以味覺來區分，其定義為：酸，具酸味的物質；鹼，具苦澀味的物質。

但從化學的觀點，以上的定義過於籠統模糊，無法顯示酸鹼的化學本質。之後酸與鹼的定義為了解釋更多物質的酸鹼性，而發展出以下學說：

一、阿瑞尼斯酸鹼學說：只能適用於水溶液

酸鹼的化學定義源於阿瑞尼斯的水溶液研究，阿瑞尼斯發現水能進行解離形成 H⁺ 與 OH⁻ 離子，此解離為一平衡方程式如下：

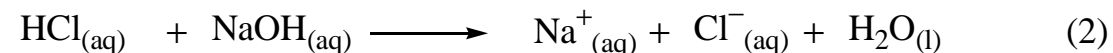


H⁺ 在水溶液中以水合離子 H₃O⁺ 存在，故氫離子較嚴謹表示方法為 H₃O⁺ (aq)。在 25°C 水中，氫離子濃度等於氫氧根離子濃度，即 [H⁺] = [OH⁻]。酸性溶液中 [H⁺] > [OH⁻]，而鹼性溶液中則 [H⁺] < [OH⁻]。因此阿瑞尼斯定義酸鹼如下：

(1)阿瑞尼斯酸：物質溶解於水中能增加氫離子濃度，使得水溶液中 [H⁺] > [OH⁻] 為酸。

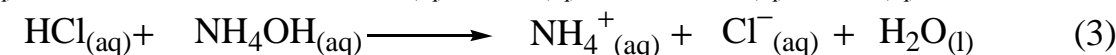
(2)阿瑞尼斯鹼：物質溶解於水中能增加氫氧根離子濃度，使得水溶液中 [H⁺] < [OH⁻] 為鹼。

(3)而阿瑞尼斯酸鹼反應形成鹽類及水：

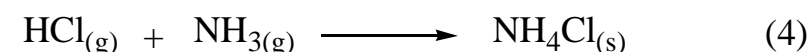


二、布忍斯特(Brønsted) 及羅瑞(Lowry) 酸鹼學說：擴大解釋於非水溶液中的酸與鹼

由於阿瑞尼斯酸鹼定義僅適用於水溶液，例如水溶液中 HCl_(aq) 為酸能解離成 H⁺_(aq) 及 Cl⁻_(aq)，而 NH_{3(aq)} 在水溶液中為鹼能產生 NH₄⁺_(aq) 及 OH⁻_(aq) 離子。而 HCl_(aq) 與 NH_{3(aq)} 在水溶液的酸鹼反應為：



但在固態或氣態等非水溶液的反應，酸的特性 H⁺ 陽離子及鹼的特性 OH⁻ 陰離子並不一定存在，例如 HCl 氣體與 NH₃ 氣體反應，仍為酸鹼反應的一種，此反應直接生成 NH₄Cl_(s)，如方程式(4)所示：



但此反應並不牽涉 OH⁻ 的產生。由於阿瑞尼斯酸鹼定義並不足以涵蓋所有酸鹼反應型態，因此布忍斯特及羅瑞於 1923 年提出了布羅酸鹼學說，其內容如下：

(1)酸為易失去質子的物質。(質子即氫離子)

(2)鹼為易得到質子的物質。

(3)共軛酸鹼定義：

- 任何酸性物質失去質子後形成共軛鹼。
- 任何鹼性物質接受質子後形成共軛酸。
- 由以上定義，任何酸鹼反應形成其共軛酸鹼對，如式 5 所示。
- 而酸鹼反應的逆反應仍為一酸鹼反應，只不過共軛酸鹼的強度較弱。例如強酸強鹼反應形成弱的共軛鹼及共軛酸。



三、路易士(Lewis)酸鹼學說：擴及非質子的酸鹼反應

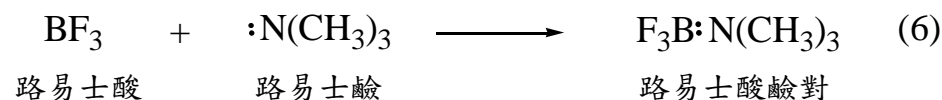
路易士酸鹼為最廣義的酸鹼定義，定義如下：

(1)酸為電子對接受者。

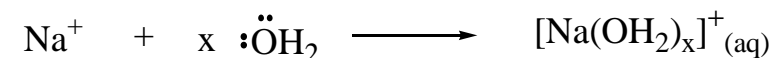
(2)鹼為電子對提供者。

(3)範例：

- 路易士酸鹼定義涵蓋了阿瑞尼斯酸鹼及布羅酸鹼定義，例如阿瑞尼斯酸為 H⁺_(aq)，在路易士酸鹼定義中 H⁺_(aq) 為電子對接受者，因此 H⁺_(aq) 為酸；而阿瑞尼斯鹼為 OH⁻_(aq)，OH⁻_(aq) 路易士結構為：OH⁻，能提供電子對者為鹼，H⁺_(aq) 與：OH⁻_(aq) 的路易士酸鹼反應形成 H₂O。
- 布羅酸鹼學說中氣體物質 HCl_(g) 為酸，而氣態 NH_{3(g)} 為鹼，而在路易士酸鹼定義中 HCl_(g) 含有一個質子可接受一對電子對，因此 HCl_(g) 為酸，而 NH_{3(g)} 之路易士結構為：NH_{3(g)}，：NH_{3(g)} 可提供一對電子對為鹼。HCl_(g) 與：NH_{3(g)} 的路易士酸鹼反應生成 NH₄⁺ Cl⁻_(s)。
- 路易士酸鹼定義更擴及非質子酸鹼反應，例如 BF_{3(g)} 不含質子但可接受電子對，稱為路易士酸，其與路易士鹼：N(CH₃)₃ 的反應式如方程式(6)：



d. 而一般金屬離子的水合反應形成水合錯化合物，亦為一種路易士酸鹼反應，如：



※參考資料：南一版自然與生活科技第四冊 教師手冊第三章 教學補充資料