

由電導度探討鹽類水溶液濃度對電離度的影響

高中組化學科第三名

台灣省立新竹高級中學

作者：邱興邦、徐明聖
蔡國棟

指導教師：陳建漢、楊世芬

一、研究動機

我們常認為，鹽類在水溶液中皆為完全解離，但事實果真如此嗎？於是在課餘之暇，利用高中化學實驗八「凝固點下降的測定」來探討電離度（ α ）與濃度的關係。結果顯示，在稀薄溶液中，電離度似乎維持在一定值，不再隨濃度變化而改變；但根據德拜胡克爾（Debye - Huckel）學說，此結果有相當誤差。於是我們想到電解質水溶液具有導電能力的特性，故利用電導度來探討某些鹽類其電離度與濃度的關係。

二、研究目的

- (一)明瞭濃度對鹽類之電離度（ α ）的影響。
- (二)尋求一種簡易可行的實驗方法來探討 α 與濃度的關係。
- (三)以簡便的操作方法求得電導度。

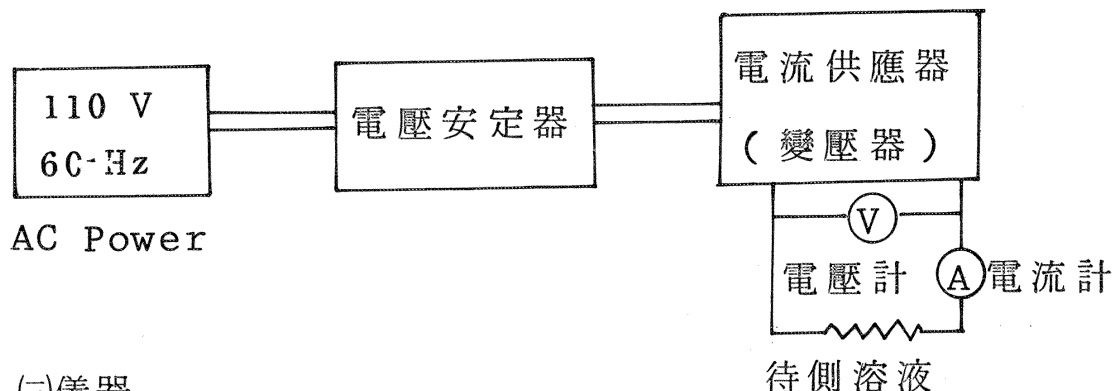
三、研究設備器材

(一)儀器設計

- 1.測定電導度時，電極極化現象會使結果產生誤差，所以利用交流電源以降低極化現象。
- 2.交流電源通常電壓不穩，故須外接穩壓器。
- 3.經預先測定，電解質溶液（約0.005 M～0.5 M）為高電阻，

所以線路接法採用高電阻接法。

(二)裝置圖



(三)儀器

電壓安定器	1	交直流兩用電源供應器	1
液晶顯示三用電表	2	惰性電極 (Pt)	2
電解池	2	分析天平	1
量瓶	10	吸量管 (25 ml)	1

(四)試藥

NaNO_3 Na_2SO_4 Na_3PO_4 NaCl NaBr
 NaI KNO_3 K_2CrO_4 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

四、研究過程

(一)原理

1. 物質的導電能力與電阻成相反關係，故定義電導度 G 為電阻 R 的倒數， $G = 1 / R$ 。而溶液的電導度依電解池之大小變化甚大，與電極的面積 (A) 成正比，而與電極間的距離 (d) 成反比，故可表示為：

$$G = \frac{1}{R} = \frac{k A}{d}$$

k 為比電導度 (Specific conductance)。即為 1 伏特電壓作用於相距 1 cm 之兩電極間 1 cm^3 溶液的電導度，單位為：
 $1 / \text{ohm-cm}$ 。

2. 今定義 $B = A / d$ ，使用同一套電極時，對不同溶液而言， B

值皆相同。而 B 值的求取，我們採用常被用來校正電池的氯化鉀溶液，利用下列公式及數據求出 B 值。

$$G = k \times A / d = k \times B$$

在真空中每 1000g 溶液 K C l 之克數	電池校正溶液之電導 25°C 時之比重電導 ohm ⁻¹ cm ⁻¹
71.1352	0.111342
7.41913	0.0128560
0.745263	0.00140877

(摘錄自 Skoog West 著 賀孝雍譯 儀器分析 p795)

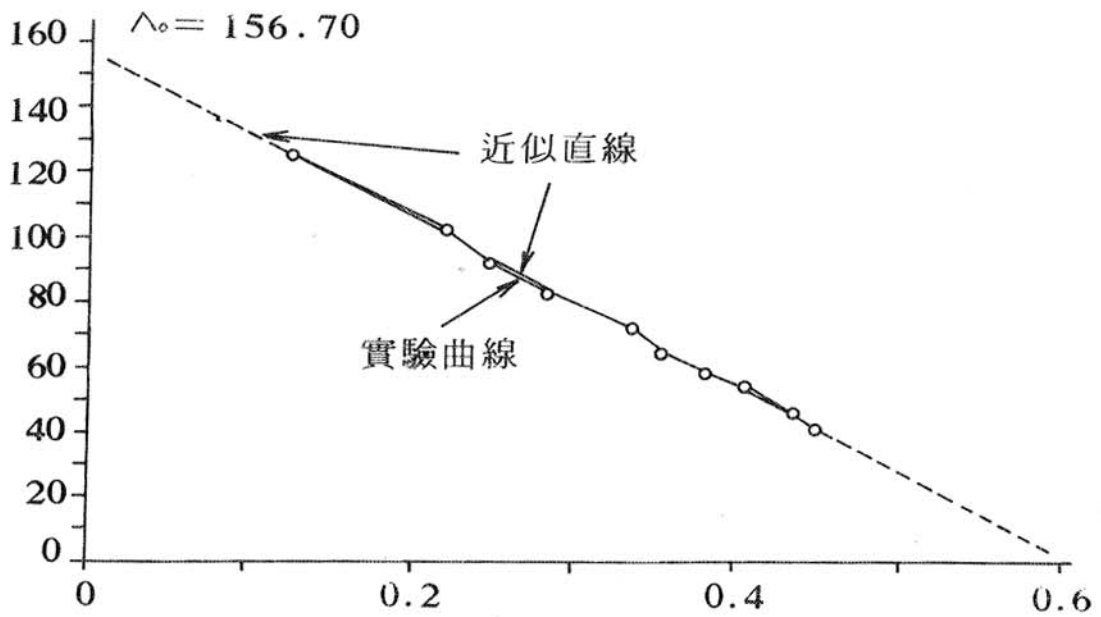
3. 當量電導度 (Equivalent conductance), \wedge : 定義為在一相距 1 cm 之兩電極間含 1 克當量溶質，全溶液之導電度；該溶質之當量為分子量除以化合物分子式表示之全部正電荷數。當量電導可由比電導度依下式求得：

$$\wedge = \frac{1000}{N} k = \frac{1000}{Z C} k = \frac{1000 d}{Z C R A}$$

N: 當量濃度; C: 容積莫耳濃度; Z: 電化學價數或電荷數

4. 溶液稀釋至極限狀態時，離子相距甚遠，離子牽引 (Ion-drag) 現象會消失，Debye-Huckel 效應趨於零，亦即電解質理論上應百分之百解離。由此，我們可利用不同濃度之溶液所測得的電導度，以最小平方差逼近法 (least square fit)，求得一最佳逼近直線 (如下圖)，並求出無限稀釋時 (濃度為 0) 之當量電導度 \wedge_0 。

K₂CrO₄: $\Lambda - \sqrt{c}$ 圖形與數據



\sqrt{c}	Λ
0.12462	125.25
0.22005	102.12
0.24623	91.82
0.28265	82.80
0.33526	71.82
0.35408	64.48
0.38112	58.31
0.40534	54.47
0.43423	46.38
0.44797	41.21

$$\Lambda_0 = 156.70$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - 256.32 \sqrt{c}$$

(二) 步驟

1. 配製約0.01M到0.1M之NaNO₃溶液

2.(1)利用水浴法測出K C l 標準溶液在25°C時之電導度。

(2)求出此自製電極之電池常數 (B)。

註：此處採用每 1000g 溶液中含 7.41913g K C l 之電池校正溶液，其於25°C時，比電導為 $0.0128560 \text{ (ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1} \text{)}$ 。

3.(1)記錄當時氣溫。

(2)在電解中置入待測溶液。

(3)將電極用H C l (a q) 清洗，用蒸餾水沖洗後擦乾。置入溶液中。

(4)記錄電壓及電流。

(5)重覆(3)、(4)兩次。

(6)依序交換不同濃度的溶液，重覆(2)至(5)。

4.改用不同的鹽類為溶質，重覆步驟 1 至 3 。

五、實驗結果

(所有實驗結果均存於磁碟片中，此處因篇幅關係，僅列出二種鹽類之實驗結果。)

(一)數據與圖形

1. Na I

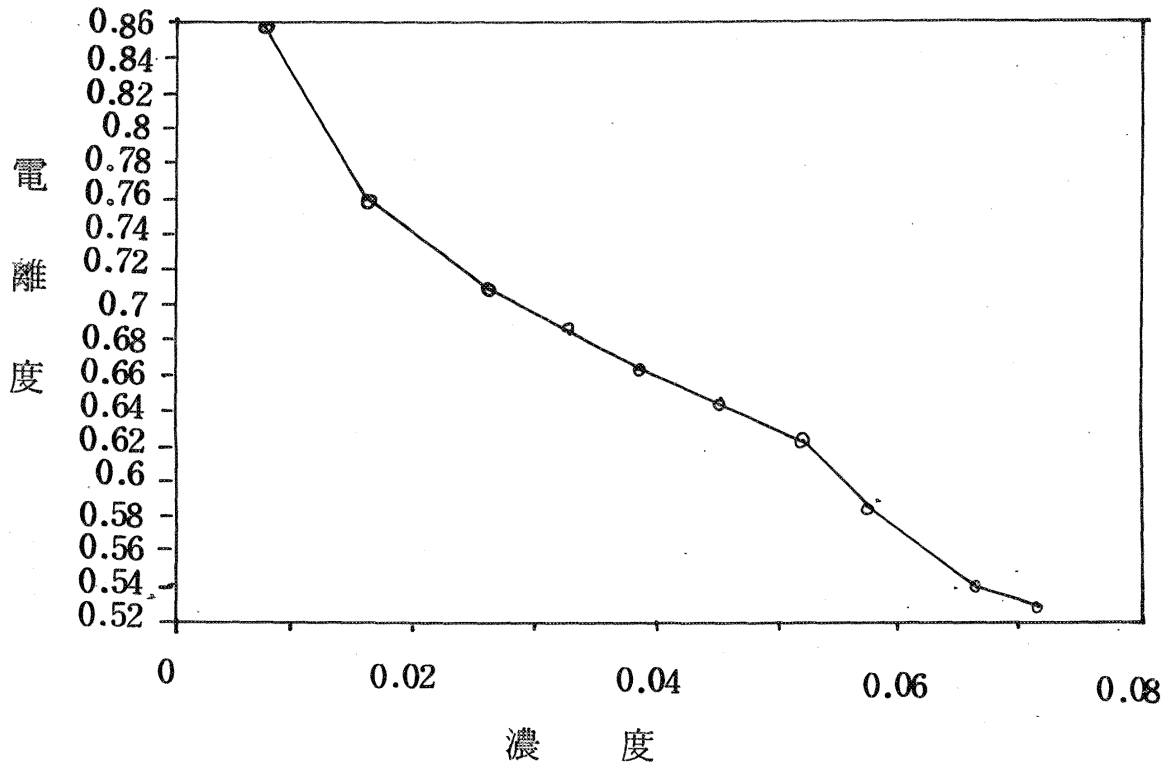
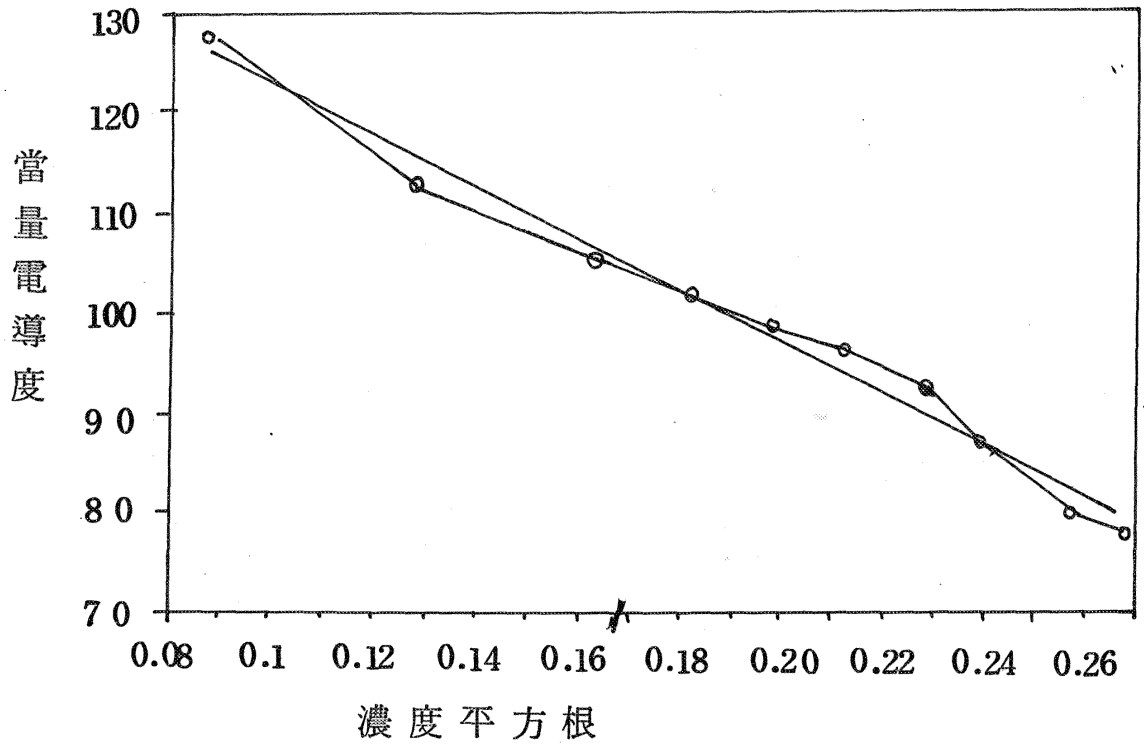
(1)數據

T = 15° c												
Z	C(N)	N(N)	\sqrt{C}	E(V)	I(mA)	R(Ω)	G(1/R)	B(CN)	K	Λ	$\Lambda(t)$	
1	0.00756	0.00756	0.08695	1.50	1.00	1500.00	0.00067	0.690	0.00097	127.74	0.858	126.44
1	0.01635	0.01625	0.12418	1.50	1.90	709.47	0.00127	0.690	0.00183	112.91	0.758	115.97
1	0.02652	0.02652	0.15285	1.50	2.90	517.24	0.00193	0.690	0.00280	105.60	0.709	106.83
1	0.03303	0.03303	0.18174	1.50	3.50	428.57	0.00233	0.690	0.00338	102.33	0.687	101.95
1	0.03907	0.03907	0.19765	1.50	4.00	375.00	0.00267	0.690	0.00386	98.87	0.664	97.83
1	0.04509	0.04509	0.21234	1.50	4.50	333.33	0.00300	0.690	0.00435	96.38	0.647	94.04
1	0.06202	0.05202	0.22809	1.50	5.00	300.00	0.00333	0.690	0.00483	92.82	0.623	89.97
1	0.05739	0.05739	0.23955	0.90	3.10	290.32	0.00344	0.690	0.00499	86.94	0.564	87.01
1	0.06625	0.06625	0.25739	0.90	3.30	272.73	0.00367	0.690	0.00531	80.17	0.538	82.40
1	0.07197	0.07197	0.26827	0.90	3.50	257.14	0.00389	0.690	0.00583	78.27	0.526	79.59

$$\Lambda_0 = 148.91$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - 258.41\sqrt{C}$$

(2) 圖形



2. K_2CrO_4

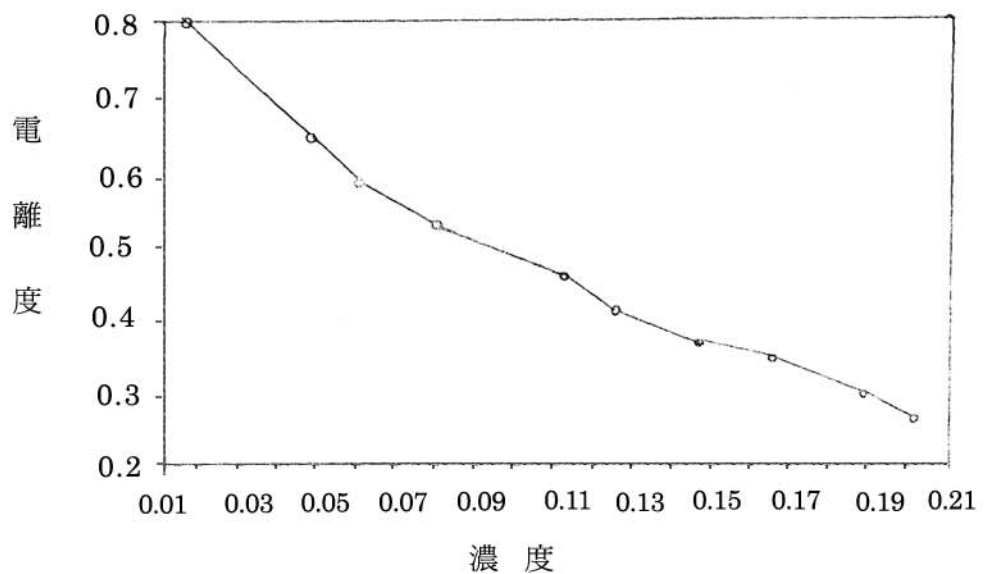
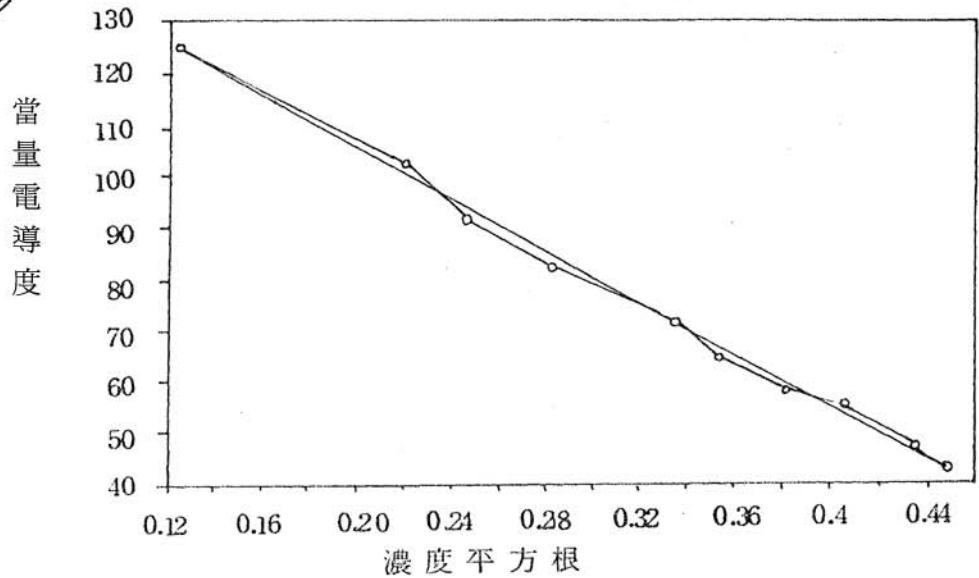
(1) 數據

$T = 12.8\text{ }^{\circ}\text{C}$												
Z	C(N)	N(N)	\sqrt{C}	E(V)	I(mA)	R(Ω)	G(1/R)	B(Cl)	K	Λ	α	$\Lambda(t)$
2	0.01583	0.00105	0.12462	2.30	7.43	406.73	0.00246	0.632	0.00389	125.25	0.799	124.76
2	0.04842	0.09684	0.22005	2.30	17.50	160.00	0.00625	0.632	0.00989	102.12	0.652	100.30
2	0.06063	0.12126	0.24023	2.07	20.90	142.11	0.00704	0.632	0.01113	91.82	0.586	93.58
2	0.07889	0.16978	0.29265	2.30	19.23	119.60	0.00836	0.632	0.01323	82.80	0.528	84.25
2	0.11240	0.22480	0.33526	2.30	23.47	98.00	0.01020	0.632	0.01615	71.82	0.458	70.76
2	0.12537	0.25074	0.35408	1.70	17.37	97.87	0.01022	0.632	0.01617	64.48	0.411	65.94
2	0.14525	0.29050	0.38112	1.70	18.20	93.41	0.01071	0.632	0.01694	58.31	0.372	59.01
2	0.16430	0.32860	0.40534	1.70	19.23	88.40	0.01131	0.632	0.01790	54.47	0.348	52.80
2	0.18856	0.37712	0.43423	1.30	14.37	90.47	0.01105	0.632	0.01749	46.38	0.296	45.39
2	0.20068	0.40136	0.44797	1.10	11.50	95.65	0.01045	0.632	0.01654	41.21	0.263	41.87

$$\Lambda_0 = 155.70$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - 256.32$$

(2) 圖形



(二)分析

- 1.從電導度對濃度平方根作圖中發現呈正比的關係，與理論相符合。
- 2.由電離度對濃度之圖形中可發現：當濃度趨近於0時，電離度趨近於1，與理論相符，故可知本實驗之結果相當準確。

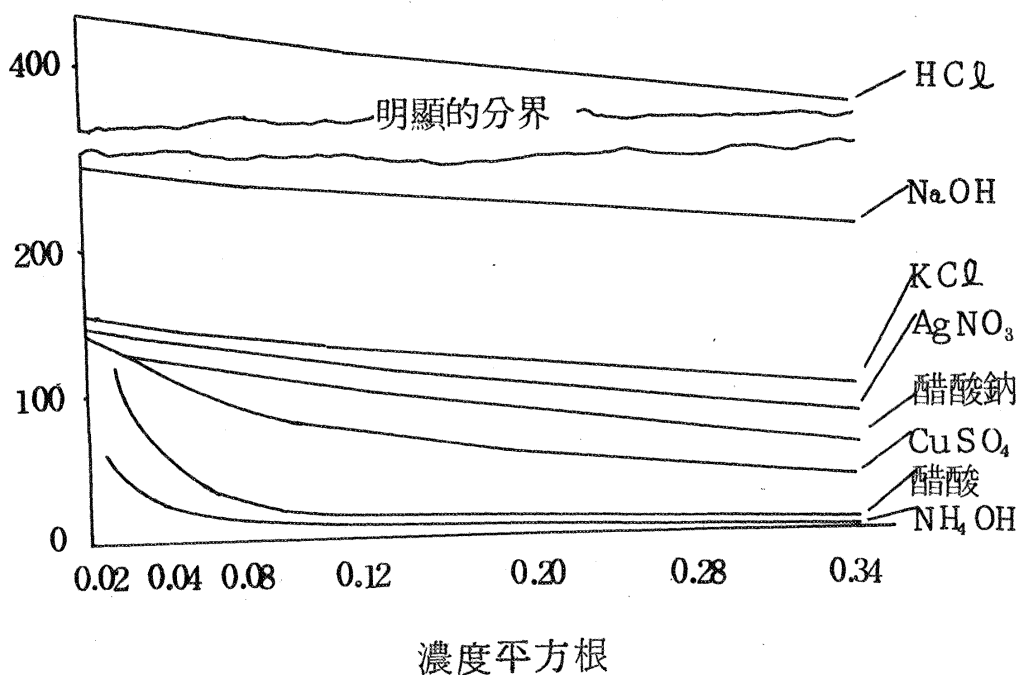
六、討 論

(一)根據實驗數據加以作圖後，可明顯看出 α 隨濃度不同而有顯著的改變，其精密度遠較凝固點下降法為高。同時，我們取當量電導度與 \sqrt{C} 作圖，可發現均呈正比關係；此結果與使用精密儀器所求得的 $\Lambda - \sqrt{C}$ 圖形大致相符（見下圖）。可見本實驗之精確度確實可信。

(二)由已知電離度可推得電解質之凡特荷天因子（ i ）。 i 可用來說明電解質水溶液之蒸氣壓、沸點、凝固點、滲透壓等依數性質。在中學的實驗中，多採用凝固點下降法來探討 i 及 α 與濃度的關係。但我們發現了下列問題：

- 1.對於高中化學實驗中實驗八「凝固點下降的測定」，我們發現幾項不便：(1)降溫手續麻煩；(2)凝固點不易觀察；(3)凝固點之溫度數值採用平均值，會造成誤差。
- 2.在稀薄溶液中，因德拜-胡克爾（Debye-Huckel）效應減弱，故使用貝克曼（Beckmann）溫度計（準確至 0.001°C ）亦無法精確測出 α 與濃度之間的關係。
- 3.對 i 及 α ，溫度的影響也不能忽略。根據 $\Delta T_f = K_f \cdot m \cdot i$ ，可知不同濃度的溶液其凝固點不同，故採用凝固點下降法來探討 α 與 C 之關係，必須忽略溫度的影響，若採用電導度法，則溫度因素可為我們所控制。

(三)改良式惠斯同電橋（Modified Wheatstone Bridge）用以測定電解質水溶液的電導度是傳統的實驗方法，但使用時，因



25°C時之當量導電度，為濃度平方根之函數

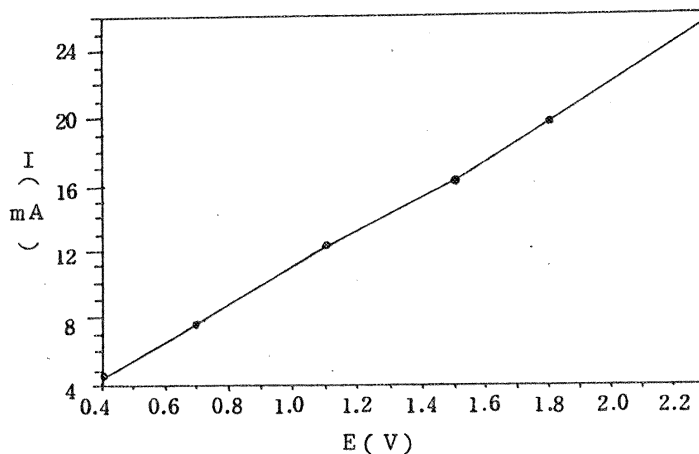
直流電對電極產生極化影響，而使實驗有相當的誤差；又如果使用電導計 (Conductance Cell)，價格太過昂貴，並非一般中學所能採用，故我們捨棄此二種方法，另行設計儀器以進行本次實驗。

(四)測量電導度時，當施予較大電壓於濃度較大溶液時，因電解現象較明顯，造成電極附近離子濃度改變，而使電流不穩定，無法測得明確數值。因此我們將電壓降低，以舒緩電解現象。此外，亦挑選了同種溶質的最大與最小濃度做電壓與電流關係圖（見下圖），結果證實此溶液為線性導體，在降壓過程中不會造成誤差。（註：此處僅列出一種鹽類的測試結果作為代表。）

Na_3PO_4 之線性導體測試結果：

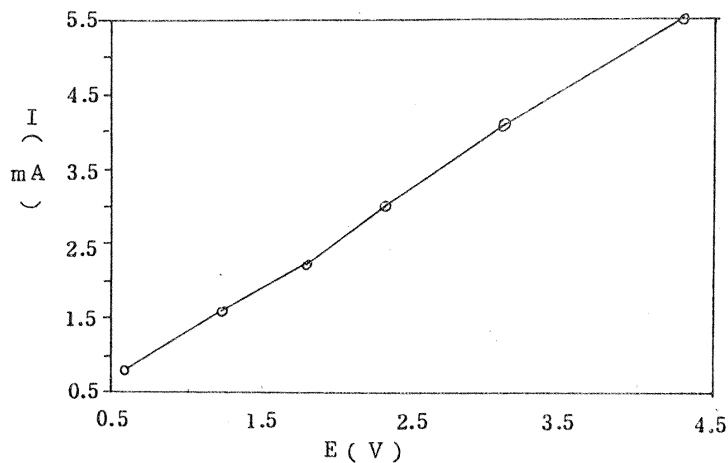
1. 0.0036281 M (15 °C)

E (V)	I (mA)
0.60	0.80
1.25	1.60
1.80	2.20
2.30	3.00
3.10	4.10
4.30	5.50



2. 0.1049407 M (15 °C)

E (V)	I (mA)
0.40	4.40
0.70	7.60
1.10	12.20
1.50	16.20
1.80	19.60
2.30	25.50



七、結 論

(一)經本實驗操作後，我們可發現：鹽類的 α 值確實隨濃度改變而不同；在濃度增大的趨勢下，鹽類的 α 值有下降的趨勢，此實驗結果驗證了德拜-胡克爾 (Debye-Huckel) 效應。

- (二)實驗結果與精密電導度所得結果相近，表示此實驗確實可行，若再進一步將影響誤差的因素修正，即可成爲一種利用電導度測定不同濃度下 α 值的良好方法。
- (三)本實驗操作時間極短，與凝固點下降法相比較之下確實節省許多時間。在現代高效率的世界潮流中，本實驗秉持著精確、省時的原則運作，實有推廣的必要。

八、參考資料

- (一)高中化學基本六定律 蘇賢錫著 師大科教中心
- (二)電化學入門 Ernest H. d Lyons. JR 著 黎明書店
- (三)化學上冊 Mortimer 著 潘家寅譯 東華書局
- (四)儀器分析 Skoog West著 賀孝雍譯 2nd ed 曉園出版社
- (五)H. S Harned and B. B. Owen: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions 3rd ed., 1955, Reinhold Publishing Corporation.
- (六)J. Bockris and A. K. N Reddy: Modern Electrochemistry (volume I, II) 1st ed., 1975, Pleum Press.

評 語

本件作品利用電導度方法來探討鹽類水溶液濃度對電離度的影響，實驗結果能驗證 Debye-Huckel 效應，且能發展成爲一種利用電導度測定鹽類在不同濃度下的電離度的良好方法。