

# 中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高中組 化學科

040202

橋一喬就知有多少

學校名稱：桃園縣私立新興高級中學

作者：  高二 黃佑生  高二 張家豪  高二 楊鎮國	指導老師：  葉育睿
---	------------------

關鍵詞：惠司同電橋、平衡常數、反應速率

## 壹、摘要

一般溶液電導度測量是利用定電壓測電流法來測量，結果較不準確且再現性差，利用惠司同電橋電路自製導電度計，在測量的穩定性及準確度表現均較佳，且可以減少極化效應和電解作用的干擾。

導電度計應用在沉澱滴定及酸鹼滴定上，均有不用指示劑即可判定滴定終點的優勢，有效的減少人為誤差的產生，而本實驗量測的誤差小於 3%。

在醋酸的解離常數測量，導電度計與作圖法配合可以準確的找出醋酸的解離常數誤差小於 1%，比 pH 計測量醋酸的解離常數的誤差 3.94%更為準確。

導電度計用於測量乙酸乙酯的水解反應，由  $\kappa_t - \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$  圖所呈現的線性及半生期時間計算為二級反應，溫度愈高反應愈快，我們成功求出反應的速率常數及活化能，其結果比使用 pH 計測量更準確。

## 貳、研究動機

上高中化學課時，老師在上課時提到了阿瑞尼士的解離說，其內容是講述物質在水中會解離成帶正電和負電的離子，並且改變水溶液的各項數值，例如電阻、導電度等等。這讓我們想到國中電解實驗老師曾經說「純水無法電解，要加了電解質的水才可以。」，到了高中的基礎化學中提到阿瑞尼士的解離說才知水溶液的導電是離子在水中的移動造成，在高中化學下學到化學反應速率時，課本上提到水溶液化學反應速率的測量也可以藉由溶液導電度來進行。我們在高中實驗課程都找不到相關的實驗，於是想來自己動手做做看。

我們詢問老師後決定以傳統的定電壓測電流來進行測試，但是發現定電壓測電流的實驗結果都不太穩定且再現性差，電極的架設也不方便，我們再次詢問老師該如何準確測量導電度而與老師討論，老師提到選修物理的電路學有教到惠司同電橋電路及簡單的應用，一般水溶液的導電度測量是採用其電路來進行。我們決定把理論化為實際，尋找相關資料製作惠司同電橋，搭配可變電阻，找尋出一個可以穩定測定出導電度的裝置。並以此裝置嘗試應用在高中化學課本上的化學反應速率實驗上、酸鹼滴定實驗及選修化學中弱酸解離常數測定，希望能印證所學理論。

## 參、研究目的

### 一、利用惠司同電橋電路自製導電度計

#### (一)導電度計的測試

1. 測量不同濃度的 KCl 及 NaOH 的電阻觀察儀器特性
2. 找出導電度計的電解池常數

#### (二) 自製導電度計和定電壓測電流法作比較

1. 測量時穩定時間的比較
2. 測量數據再現性的比較
3. 通電時電解反應的比較

### 二、電導滴定的應用

#### (一) 硝酸銀沉澱滴定

#### (二) 酸鹼滴定

### 三、自製導電度計測量醋酸解離常數並與 pH 計測量法作對照。

### 四、自製導電度計測量乙酸乙酯水解反應的反應速率常數和活化能。並與 pH 計測量法作對照

#### (一) 不同溫度下速率常數測量

#### (二) 確定反應級數

#### (三) 找出活化能

## 肆、研究設備及器材

### 一、器材：

燒杯	錐形瓶	滴定管
吸量管	滴管	容量瓶
玻璃棒	刮杓	洗滌瓶
安全吸球	鐵架	



### 二、藥品：


氫氧化鈉	硫酸	鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)
乙酸乙酯	硝酸銀	酚酞指示劑
氯化鉀		



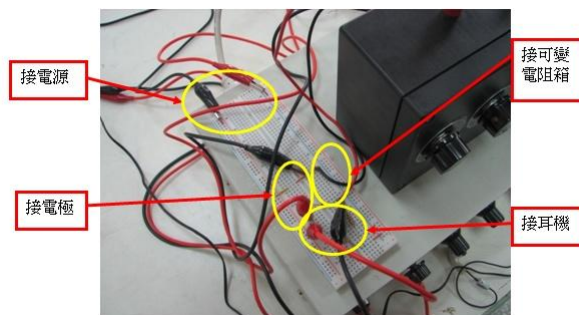
### 三、器材：

加熱磁石攪拌器		三用電表	
恆溫水槽		自製導電度計	
電子天秤		定電壓測電流組(電池採用 Ni-H 充電電池 1.2V x 2)	
pH 計		滴定裝置	

## 1. 自製導電度計

部件	圖片	備註
訊號產生器		交流訊號-可調波形 頻率電壓
可變電阻箱、麵包板、電線、鱷魚夾、電阻、耳機		可變電阻範圍： 0~100 kΩ 電阻 1 kΩ
自製白金電極		



用矽膠  
固定電極

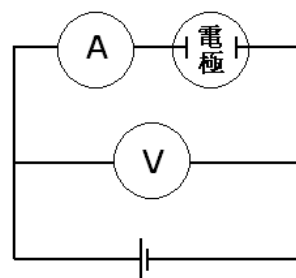


操作方法：

1. 接好電路(線路圖如原理六)並開啓電源
2. 將電極放入待測液
3. 調整可變電阻至耳機發出聲音最小
4. 讀取可變電阻的電阻值

## 2. 定電壓測電流組

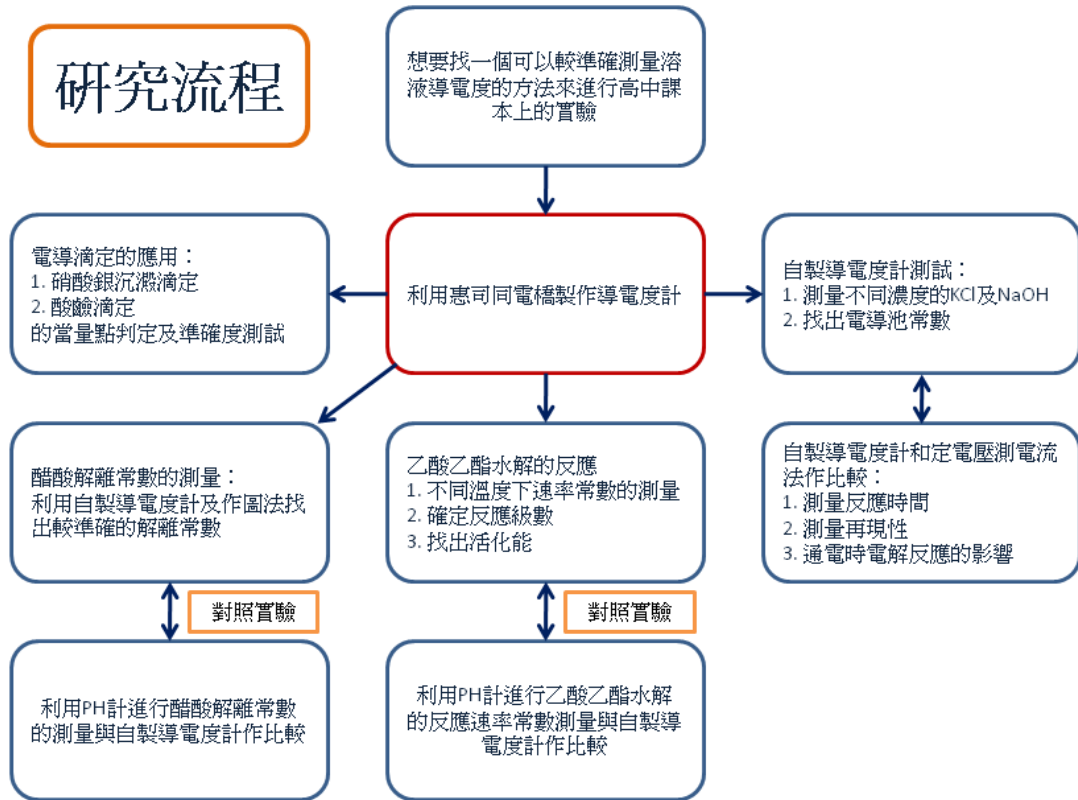
	套件
電壓計、電流計、電線、電池	
石墨電極	



定電壓測電流之電路圖  
接好電路後直接讀取電壓及電流

## 伍、研究過程或方法

### 一、思考與研究流程圖



### 二、原理及文獻探討

#### (一) 電解質溶液的導電<sup>(1)(4)</sup>

1. 導電的原因，由阿瑞尼士提出解離說共三點：

- (1) 電解質在水中會解離成帶正電的陽離子和帶負電的陰離子。
- (2) 電解質水溶液可籍由離子的移動而導電。
- (3) 水溶液正電荷和負電荷總電量相等故呈電中性。

2. 電解質溶液的導電與溶液中所含的離子濃度、種類、溫度有關。

#### (二) 電解質溶液的導電能力<sup>(1)(2)</sup>

1. 歐姆定律：電解質溶液遵守歐姆定律。內容如下：

$$V = I \times R \quad (V: \text{電壓}; I: \text{電流}; R: \text{電阻}) \cdots \textcircled{1}$$

2. 溶液的導電

$$(1) \text{ 溶液本身 } S = \frac{1}{R} \quad (R: \text{電阻 } S: \text{電導}) \cdots \textcircled{2}$$

$$(2) \text{ 溶液電導: } S = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{L} \quad (L: \text{兩電極之間的距離 } A: \text{電極面積}) \cdots \textcircled{3}$$

$$\text{令 } \frac{1}{\rho} = \kappa$$

$$\text{則 } \kappa = S \times \frac{L}{A} \quad (\kappa \text{ 爲電導率、} \frac{L}{A} \text{ 爲電導池常數以 } K_{\text{cell}} \text{ 表示)} \cdots \textcircled{4}$$

$$\text{得 } \kappa = S \times K_{\text{Cell}} \cdots \textcircled{5}$$

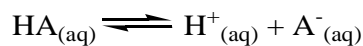
(3) 電導率( $\kappa$ )：面積  $1\text{m}^2$  平行兩電極相距  $1\text{m}$  時，電解質溶液的電導稱爲該溶液的電導率，其單位以 SI 制表示爲  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (c.g.s 制表示爲  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

(4) 莫耳電導率  $\Lambda_m$ ：把含有  $1\text{mol}$  電解質的溶液置於相距爲  $1\text{m}$  兩平行板電極間的電導。單位：SI 制表示爲  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$   
(以 c.g.s 單位制表示爲  $\text{s}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad (C \text{ 爲該溶液的濃度單位爲 } \text{mole}\cdot\text{m}^{-3}) \cdots \textcircled{6}$$

(三) 弱酸 HA 在水溶液中<sup>(2)(3)</sup>

1. 弱酸的解離平衡：



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdots \textcircled{7} \text{ 設解離度爲 } \alpha \text{ 則 } [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C\alpha$$

$$K_a = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (K_a : \text{解離平衡常數}) \cdots \textcircled{8}$$

2. 解離平衡常數和電導：

對於弱電解質溶液來說  $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$  ( $\Lambda_m^\infty$  是溶液在無限稀釋時的莫耳電導率即極限莫耳電導率)  $\cdots \textcircled{9}$ 。將 $\textcircled{9}$ 代入 $\textcircled{8}$ 得到

$$K_a = \frac{C \left( \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}} \quad \text{整理得 } C\Lambda_m = K_a \cdot \Lambda_m^{\infty 2} \cdot \frac{1}{\Lambda_m} - K_a \cdot \Lambda_m^\infty \cdots \textcircled{10}$$

由式 $\textcircled{10}$ 可知，測得  $\Lambda_m$  與  $\Lambda_m^\infty$  即可得到  $K_a$  值，如果以  $C\Lambda_m$  對  $\frac{1}{\Lambda_m}$  作圖得一直線斜率爲  $K_a(\Lambda_m^\infty)^2$ ，已知極限莫耳電導率  $\Lambda_m^\infty$  就可以求出醋酸的解離常數  $K_a$ 。(由文獻<sup>(8)</sup>已知  $298\text{K}$  時極限莫耳電導率  $\Lambda_m^\infty = 0.03907 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

3. 解離平衡常數和 pH：

定溫下弱酸濃度  $C_0$  水溶液，用 pH 計測定其 pH 值，根據  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ ，求出  $[\text{H}^+]$  代入弱酸平衡常數關係式  $[\text{H}^+] = \sqrt{C_0 \cdot K_a} \cdots \textcircled{11}$ ，可求得解離常數  $K_a$ ，若配製一系列不同  $C_0$  弱酸水溶液由  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0} \cdots \textcircled{12}$  可知



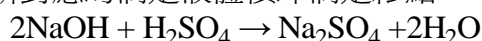
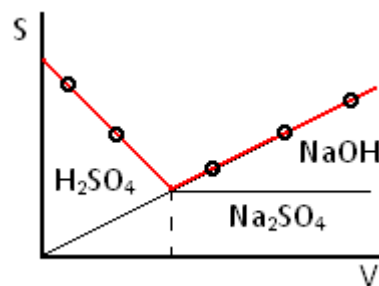
$\sqrt{C_0}$  對  $[H^+]$  作圖求斜率的平方即為解離常數  $K_a$ 。

#### (四) 電導滴定<sup>(1) (4) (9) (10)</sup>

由測量滴定過程中溶液內的離子濃度改變，而使得電導值產生變化來決定酸鹼滴定及沈澱滴定的滴定終點。

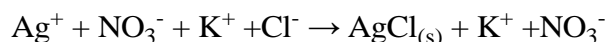
##### 1. 酸鹼中和滴定：

藉由已知濃度的酸(鹼) 滴定未知濃度的鹼(酸)求得濃度即為酸鹼中和滴定，滴定中使用指示劑來偵測滴定終點。電導滴定則利用滴定過程酸鹼中和會在溶液中產生解離度極小的水，影響溶液中的離子濃度，以滴定液體積為橫軸，溶液的電導值為縱軸作圖，得一折線，這個折線的轉折點所對應的滴定液體積即為滴定終點。

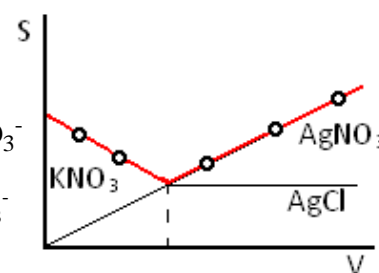


##### 2. 沉澱滴定：

難溶性塩類的離子在溶液中相遇易產生沉澱，以  $\text{AgNO}_3$  滴定  $\text{KCl}$  為例：



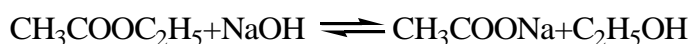
等當量點前，由於  $\text{Cl}^-$  被電導率較低的  $\text{NO}_3^-$  取代，因此溶液的電導度變小。等當量點後，加入的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  對電導產生淨貢獻，溶液電導線性上升，由兩直線交點可確定滴定終點，利用電導度沉澱滴定可以避免指示劑終點不易判定的問題。



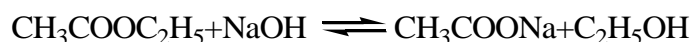
#### (五) 乙酸乙酯水解反應的反應速率常數和活化能<sup>(1) (2) (7) (8) (9)</sup>

##### 1. 反應與電導率的關係

乙酸乙酯的水解為二級反應



當  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  和  $\text{NaOH}$  為相同的濃度，設  $c$  為起始濃度，同時設反應時間為  $t$  時，反應所生成的  $\text{CH}_3\text{COONa}$  和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的濃度為  $x$ ，那麼  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  和  $\text{NaOH}$  的濃度為  $(a - x)$ ，即



$t=0$ 時，	$c$	$c$	$0$	$0$
$t=t$ 時，	$c-x$	$c-x$	$x$	$x$
$t \rightarrow \infty$ 時，	$0$	$0$	$c$	$c$

其反應速度的運算式為： $\frac{dx}{dt} = k(c-x)^2$  (k:反應速率常數) … ⑬

，將上式積分，可得  $k \cdot t = \frac{x}{c(c-x)}$  … ⑭

反應在稀溶液中進行，故生成  $\text{CH}_3\text{COONa}$  完全解離，影響電導率的離子為  $\text{Na}^+$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ， $\text{Na}^+$  在反應過程中濃度不變，電導率不改變， $\text{OH}^-$  減少量和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  增加量相等，且  $\text{OH}^-$  導電率大於  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的導電率，故溶液電導率隨著反應進行漸減，且減少量與  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的濃度成正比。設  $\kappa_0$  為反應開始溶液的電導率， $\kappa_\infty$  為反應完全結束溶液的電導率， $\kappa_t$  是反應時間為  $t$  時溶液的電導率，則有  $t = t$  時  $x = b(\kappa_0 - \kappa_t)$  … ⑮；  
 $t = \infty$  時  $c = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{k}$  … ⑯

(b 為比例常數) 將⑮⑯代入式⑭得  $\kappa_t = \frac{1}{c \cdot k} \times \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty$  … ⑰

以  $\kappa_t$  對  $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$  作圖，得一直線，其斜率為  $\frac{1}{c \cdot k}$ ，由此求得  $k$  值

## 2. 反應與 pH 值的關係<sup>(5)(6)</sup>

乙酸乙酯和  $\text{NaOH}$  初始濃度相等均為  $c_0$ ，反應時溶液中  $\text{NaOH}$  濃度降低，溶液 pH 下降，二級反應的濃度-時間關係方程式為

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \quad (t=t \text{ 時 NaOH 濃度；} k: \text{反應速率常數}) \dots ⑱$$

當  $\text{NaOH}$  的濃度  $c_{\text{NaOH}} > 10^{-6} \text{ M}$  時  $[\text{OH}^-] \approx c_{\text{NaOH}}$ ，式⑱可以表成：

$$\frac{1}{c_{\text{OH}^-}} = kt + \frac{1}{c_0} \dots ⑲ \quad \text{又} \quad \frac{1}{c_{\text{OH}^-}} = 10^{14 - \text{pH}} \quad \text{，以} \frac{1}{c_{\text{OH}^-}} \text{ 對 } t \text{ 做圖，直線斜率即為速率常數。}$$

## 3. 反應的活化能 $E_a$ 和反應半生期<sup>(5)(6)</sup>

(1) 反應的活化能  $E_a$ ：不同溫度下反應速率常數  $k$ ，由阿瑞尼士方程式，

可由  $\frac{1}{T}$  對  $\ln k$  作圖，斜線的斜率 =  $-\frac{E_a}{R}$  求出反應的活化能  $E_a$ 。

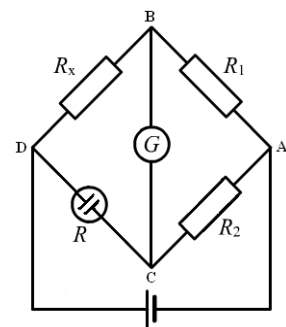
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{J/mole}) \dots ⑳$$

(2) 反應半生期：反應物消耗一半所需時間

## (六) 惠斯通電橋自製導電度計原理<sup>(1)(2)(8)(11)</sup>

測定電解質溶液電阻可以使用惠斯通電橋法，原理如下：如右圖  $R$  為電解池，調節可變電阻  $R_x$ ，使  $BC$  兩點間電位差 = 0，此時  $BC$  間無電流通過，

此時： $\frac{R_x}{R} = \frac{R_1}{R_2}$  即有  $R_x = R$ 。

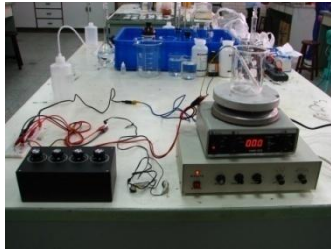


### 三、實驗步驟

#### (一) 自製儀器測試

##### 1. 實驗 1-1 自製導電度計測量不同濃度 KCl 及 NaOH 溶液的電導度找出電解池常數

- (1) 配製好 0.1、0.05、0.01、0.005、0.001、0.0005、0.0001 M 的 KCl 溶液於燒杯中於恆溫水槽中恆溫至 25 °C
- (2) 架好裝置如下圖，電極置於待測溶液中測量時間約 10 秒



- (3) 量測 0.001M KCl 溶液電阻與文獻<sup>(8)</sup>值 0.001M KCl 的電導率 =0.0146(s/m)，由式⑤求出導電度計的電池常數  $K_{\text{cell}}=118.064 \text{ (m}^{-1}\text{)}$
- (4) 測量各濃度溶液之電阻換算成電導率
- (5) 所得資料製成濃度-電導率圖

##### 2. 實驗 1-2 自製導電度計測量不同溫度下 KCl 及 NaOH 溶液電導度

- (1) 配製好 0.01M 的 KCl 溶液於燒杯中於恆溫水槽恆溫至 25 °C
- (2) 架設好自製的導電度計，將電極置於待測溶液中
- (3) 利用導電度計量測 0.01M KCl 溶液的電阻換算成電導率
- (4) 重複步驟(1)~(3)測量 35 °C、45 °C 之溶液電阻記錄後換算成電導率

#### (二) 自製儀器與定電壓測電流法的比較

##### 1. 實驗 2-1 定溫下自製導電度計測法和傳統定電壓測電流法進行測量反應時間比較

- (1) 配製 0.01M KCl 溶液 500 ml
- (2) 配好 KCl 溶液取 150ml 置於 250ml 燒杯中
- (3) 將石墨電極架於 250ml 的燒杯上接好電源及電壓電位計如右圖
- (4) 開始通電每 4 秒記錄電壓及電流大小並將其換算出電阻及導電率
- (5) 利用 60sec 的電阻數據  $R=1610 \Omega$  與文獻值 0.01M KCl 的電導率 0.146(s/m)代入由式(5)計算算出電池常數  $K_{\text{cell}} = 226.812 \text{ (m}^{-1}\text{)}$
- (6) 另將 0.01M 的 KCl 溶液置於 100 ml 燒杯中
- (7) 架設好自製的導電度計並接好電源(交流及直流)
- (8) 每隔 4 秒記錄一次電阻並將其換算出導電率。



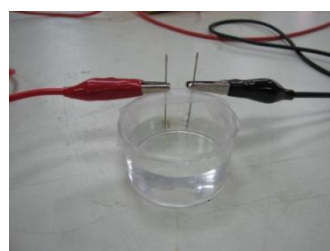
##### 2. 實驗 2-2 定溫下自製導電度計和定電壓測電流法再現性比較

- (1) 將配好的 KCl 溶液取 150ml 置於 250ml 燒杯中

- (2) 將石墨電極架設於 250ml 燒杯上接好電源及電壓電位計
  - (3) 通電 60 秒記錄電壓及電流換算出電阻及導電率
  - (4) 測量完的電極用蒸餾水清洗擦乾後重複步驟(3)，共 5 次
  - (5) 架好自製導電度計進行測量通交流電 10 秒(直流電 20 秒)測量電阻算出導電率
  - (6) 測量完的電極用蒸餾水清洗擦乾後稱重複步驟(5)，共 5 次。
3. 實驗 2-3 在 KCl 溶液中自製導電度計和定電壓測電流法通電時鐵電極表面的電解反應狀況
- (1) 配好 KCl 溶液取 40ml 置於 50ml 燒杯中
  - (2) 測量鐵電極重量並記錄
  - (3) 將鐵電極架於 50ml 燒杯上如下圖接好自製導電度計通電 50 分
  - (4) 將電極清洗乾淨擦乾後稱重並記錄
  - (5) 重複步驟(1)(2)後將電極架於 50ml 燒杯上接好定電壓測電流套件通電 50 分重複步驟(4)



使用自製導電度計及鐵電極測量時情況



使用定電壓測電流法及鐵電極的測量時情況

### (三) 電導滴定

1. 實驗 3-1 定溫下自製導電度計進行硝酸銀沉澱滴定。
  - (1) 配製 0.01 M 硝酸銀 250ml
  - (2) 取 0.0537g 之 KCl 溶於 100ml 水中配成樣品
  - (3) 取氯化鉀溶液 25ml，置於 250 ml 燒杯中加水至 100ml 後，架好導電度計以硝酸銀滴定，每滴 1ml 記錄一次電阻，轉換成電導度對硝酸銀體積做圖，畫二趨勢線找出二線交點的體積為滴定終點
2. 實驗 3-2. 定溫下自製導電度計進行酸鹼滴定
  - (1) 配製 0.1 M 氫氧化鈉 500ml 用 KHP 標定。
  - (2) 取 4.902g 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加水至 500ml 配成樣品
  - (3) 硫酸溶液 10ml，置於 250 ml 燒杯中加水至 100ml
  - (4) 架好導電度計及 pH 計，以氫氧化鈉溶液滴定，每滴 1ml 記錄一次，接近終點時每滴 0.2ml 紀錄一次，將電阻轉換成電導度並對氫氧化鈉體積做圖，找出導電度最小之體積即為滴定終點。
  - (5) 重覆步驟(3)以酚酞當指示劑滴定至變色，記錄氫氧化鈉溶液體

#### (四) 醋酸的解離平衡常數測定

1. 實驗 4-1. 自製導電度計測定醋酸的解離平衡常數。
  - (1) 配製 0.1、0.05、0.01、0.005、0.001M 醋酸水溶液。
  - (2) 配製好的溶液於恆溫槽中恆溫至 25 °C。
  - (3) 利用自製導電度計測量不同濃度的醋酸水溶液電阻將其換算成電導率。
  - (4) 將  $C_0 \Lambda_m$  對  $\frac{1}{\Lambda_m}$  作圖得一直線，由趨勢線斜率  $= K_a (\Lambda_m^\infty)^2$  求解離平衡常數 ( $C_0$  為醋酸水溶液濃度)
2. 實驗 4-2. 利用 pH 計測定醋酸的解離平衡常數
  - (1) 配製 0.1、0.05、0.01、0.005、0.001M 的醋酸水溶液
  - (2) 將配製好的溶液於恆溫槽中恆溫至 25 °C
  - (3) 用 pH 計量測各濃度醋酸水溶液的 pH 值並換算成  $H^+$  濃度
  - (4)  $\sqrt{C_0}$  對  $[H^+]$  作圖趨勢線斜率平方為解離常數  $K_a$  ( $C_0$  為醋酸水溶液濃度)

#### (五) 乙酸乙酯水解反應的反應速率常數測定

1. 實驗 5-1. 25、35、45 °C 時以自製導電度計測量乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之導電度變化求反應速率常數
  - (1) 配製 0.02M 乙酸乙酯水溶液及 0.02M 氫氧化鈉水溶液各 25ml 置於錐形瓶中
  - (2) 配製好溶液於恆溫槽中恆溫至 25 °C (35 °C、45 °C)
  - (3) 另配置 0.01M 之氫氧化鈉水溶液直接量取電阻換算成電導率求  $K_0$
  - (4) 將錐形瓶中 0.02M 的乙酸乙酯水溶液及 0.02M 的氫氧化鈉水溶液快速混合並用玻棒攪拌，由 6 分鐘開始每隔 2 分鐘紀錄一次電阻至 60 分並換算成電導率
  - (5)  $K_t$  對  $(K_0 - K_t)/t$  做圖進行理論計算
2. 實驗 5-2. 25、35、45 °C 時以 pH 計測量乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應中 pH 值變化求反應速率常數。
  - (1) 配製 0.02M 的乙酸乙酯水溶液及 0.02M 的氫氧化鈉水溶液各 25ml 置於錐形瓶中。
  - (2) 配好溶液於恆溫槽中恆溫至 25°C (35 °C、45 °C)。
  - (3) 錐形瓶中 0.02M 乙酸乙酯水溶液及 0.02M 氫氧化鈉水溶液快速混合並用玻棒攪拌，由 6 分鐘開始每隔 2 分鐘紀錄一次 pH 值至 60 分鐘並做  $1/[OH^-]$  對 t 圖進行理論計算





## 陸、研究結果

### (一) 自製導電度計測試

1. 實驗 1-1 利用自製導電度計測量在不同濃度的 KCl 及 NaOH 溶液的電導度找出電池常數(後面電導率均以 k 表示)

	M(l/mol)	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001	0.0005	0.0001
KCl	kΩ	0.142	0.184	0.84	2.352	8.07	19.387	42.777
	S(1/kΩ)	7.0423	5.4348	1.1905	0.4252	0.1239	0.0516	0.0234
	k(s/m)	0.8314	0.6417	0.1406	0.0502	0.0146	0.0061	0.0028
NaOH	kΩ	0.096	0.12	0.612	1.406	6.998	17.061	62.8
	S(1/kΩ)	12.0482	8.3333	1.634	0.7112	0.1429	0.0586	0.0159
	k(s/m)	1.431	0.984	0.193	0.084	0.0169	0.0069	0.0019

表 1-1-1. 同溫下 KCl 和 NaOH 在不同濃度的電阻和電導率表

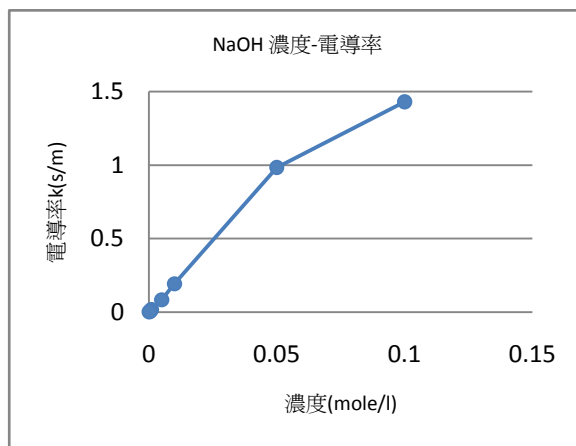


圖 1-1-1 濃度-電導率圖

由圖可以看到電導率隨著 KCl 濃度增加而上升,但是當濃度至 0.05M 以上後導電率偏離線性。

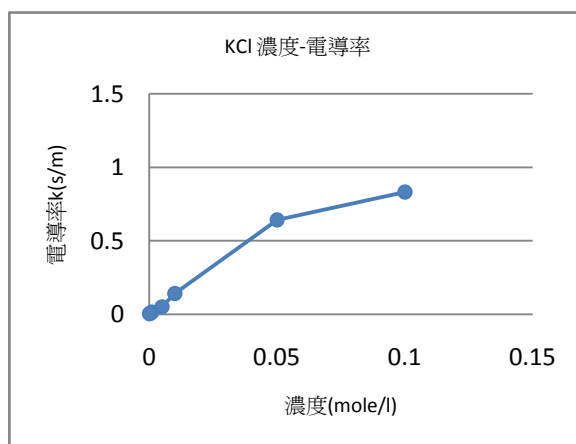


圖 1-1-2 濃度-電導率圖

由圖可以看到電導率隨著 NaOH 濃度增加而上升,但是當濃度至 0.05M 以上後導電率偏離線性。

自製的導電度計量測 0.001M KCl 溶液的電導  $0.1239 \text{ k}\Omega^{-1}$  文獻值 0.001M KCl 電導率  $0.0146 \text{ (s/m)}$  代入式⑤計算出自製導電度計的電池常數  $K_{\text{cell}}=118.064 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ 。

2. 實驗 1-2 自製導電度計測量不同溫下 KCl 及 NaOH 溶液的電導度

	°C	kΩ	S(1/kΩ)	k(s/m)
KCl	25	0.84	1.1905	0.1405
	35	0.708	1.4124	0.1668
	45	0.625	1.6000	0.189
NaOH	25	0.642	1.5576	0.184
	35	0.549	1.8215	0.215
	45	0.465	2.1505	0.254

表 1-2-1. 不同溫度下 KCl 和 NaOH 在 0.01M 時的電阻和電導率作表，溫度高時導電率較高，且同溫之下 NaOH 導電率較 KCl 為大

(二) 自製儀器與定電壓測電流法的比較

1. 實驗 2-1 定溫下自製導電度計測量(交流和直流電)和傳統定電壓測電流法進行測量反應時間。

(1) 傳統定電壓測電流法

t(sec)	V	I(mA)	I(A)	R(Ω)	k(s/m)	t(sec)	V	I(mA)	I(A)	R(Ω)	k(s/m)
4	2.64	2.26	0.00226	1168	0.1942	48	2.64	1.68	0.00168	1571	0.1444
8	2.64	2.03	0.00203	1300	0.1745	52	2.64	1.67	0.00167	1581	0.1435
12	2.64	1.95	0.00195	1354	0.1675	56	2.64	1.65	0.00165	1600	0.1418
16	2.64	1.9	0.0019	1389	0.1633	60	2.64	1.64	0.00164	1610	0.1409
20	2.64	1.87	0.00187	1412	0.1606	64	2.64	1.63	0.00163	1620	0.14
24	2.64	1.83	0.00183	1443	0.1572	68	2.64	1.62	0.00162	1630	0.1391
28	2.64	1.79	0.00179	1475	0.1538	72	2.64	1.61	0.00161	1640	0.1383
32	2.64	1.75	0.00175	1509	0.1503	76	2.64	1.62	0.00162	1630	0.1391
36	2.64	1.73	0.00173	1526	0.1486	80	2.64	1.61	0.00161	1640	0.1383
40	2.64	1.71	0.00171	1544	0.1469	84	2.64	1.62	0.00162	1630	0.1391
44	2.64	1.69	0.00169	1562	0.1452	88	2.64	1.61	0.00161	1640	0.1383

表 2-1-1 傳統定電壓測電流法 時間-電導率；電導池常數  $K_{cell} = 226.812 (m^{-1})$

(2) 自製導電度計測量反應時間

t(sec)	R(Ω)	k(s/m)	t(sec)	R(Ω)	k(s/m)
4	871	0.13555	48	878	0.134469
8	874	0.135085	52	877	0.134623
12	876	0.134776	56	877	0.134623
16	876	0.134776	60	877	0.134623
20	877	0.134623	64	878	0.134469
24	877	0.134623	68	877	0.134623
28	877	0.134623	72	879	0.134316
32	877	0.134623	76	877	0.134623
36	879	0.134316	80	878	0.134469
40	877	0.134623	84	877	0.134623
44	877	0.134623	88	877	0.134623

表 2-1-2 自製導電度計 時間-電導率(交流電)；電導池常數  $K_{cell} = 118.064(m^{-1})$

t(sec)	R(Ω)	k(s/m)	t(sec)	R(Ω)	k(s/m)
4	1060	0.205721	48	1268	0.171975
8	1104	0.197522	52	1268	0.171975
12	1137	0.191789	56	1268	0.171975
16	1167	0.186859	60	1268	0.171975
20	1205	0.180966	64	1274	0.171165
24	1227	0.177721	68	1268	0.171975
28	1248	0.174731	72	1268	0.171975
32	1256	0.173618	76	1268	0.171975
36	1257	0.17348	80	1274	0.171165
40	1259	0.173204	84	1268	0.171975
44	1268	0.171975	88	1268	0.171975

表 2-1-3 自製導電度計 時間-電導率(直流電)；電導池常數  $K_{cell} = 118.064(m^{-1})$

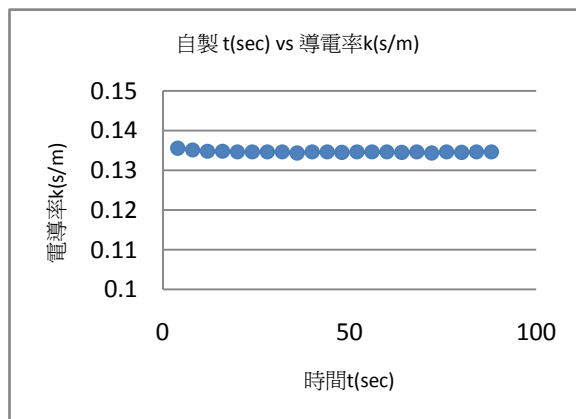


圖 2-2-1 自製導電度計之時間-電導率變化圖(交流電)  
由圖可以看到前 10 秒電導率隨著時間有小幅變動，之後則非常穩定。

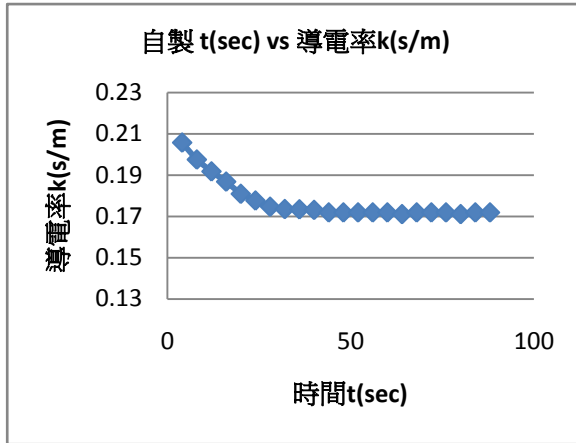


圖 2-2-2 自製導電度計之時間-電導率變化圖(直流電)  
由圖可以看到前 20 秒電導率隨著時間有小幅變動，之後則非常穩定。

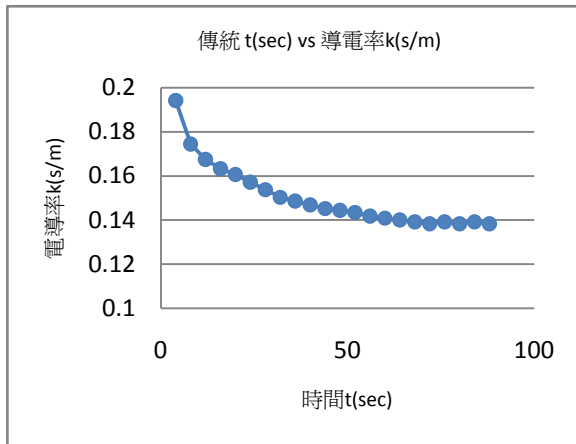


圖 2-2-3 定電壓測電流法時間-電導率變化圖  
由圖可以看到電導率隨著時間大幅下降約至 60 秒才有逐漸穩定的趨勢。

## 2. 實驗 2-2 定溫下自製導電度計測量和定電壓測電流法再現性比較

times	傳統定電壓測電流法				自製導電度計(交流)		自製導電度計(直流)	
	V	I(mA)	R( $\Omega$ )	k(s/m)	R( $\Omega$ )	k(s/m)	R( $\Omega$ )	k(s/m)
1	2.64	1.49	1772	0.127998	880	0.134164	1132	0.104297
2	2.64	1.28	2063	0.109943	882	0.13386	1188	0.099381
3	2.64	1.48	1784	0.127137	881	0.134011	1118	0.105603
4	2.64	1.05	2514	0.09022	880	0.134164	1188	0.099381
5	2.64	1.64	1610	0.140877	879	0.134316	1128	0.104667
導電率的標準差			0.017526		0.000155		0.002716	

表 2-2-1 定電壓測電流法 時間-電導率；電池常數  $K_{cell} = 226.812 \text{ (m}^{-1}\text{)}$

## 3. 實驗 2-3 自製導電度計和傳統定電壓測電流法在 KCl 溶液中通電時電極表面的化學反應狀況。



圖 2-3-1 使用自製導電度計及鐵電極測量時情況，在通電前後沒有看到有明顯的變化



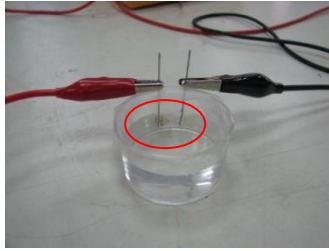


圖 2-3-2 使用定電壓測電流法及鐵電極的測量時情況，可以看到通電後正極旁有青褐色雲狀物出現，負極有氣泡冒出。

表 2-3-1 鐵電極在二裝置上通電前後的重量變化

	通電前重	通電後重	重量減輕
自製導電度計	0.2266 g	0.2266 g	0g
定電壓測電流法	0.2266 g	0.2259 g	0.0007g

### (三) 電導滴定

#### 1. 實驗 3-1 自製導電度計進行硝酸銀沉澱滴定

表 3-1-1 滴入硝酸銀體積 V (ml)與被滴定液之電阻及導電度

V(ml)	kΩ	S(1/kΩ)	V(ml)	kΩ	S(1/kΩ)
1	3.655	0.2736	14	4.262	0.2346
2	3.760	0.266	15	4.325	0.2312
3	3.784	0.2643	16	4.357	0.2295
4	3.833	0.2609	17	4.389	0.2278
5	3.871	0.2583	18	4.439	0.2253
6	3.909	0.2558	19	4.357	0.2295
7	3.962	0.2524	20	4.217	0.2371
8	4.016	0.249	21	4.071	0.2456
9	4.029	0.2482	22	3.922	0.255
10	4.085	0.2448	23	3.796	0.2634
11	4.128	0.2422	24	3.701	0.2702
12	4.172	0.2397	25	3.600	0.2778
13	4.217	0.2371			

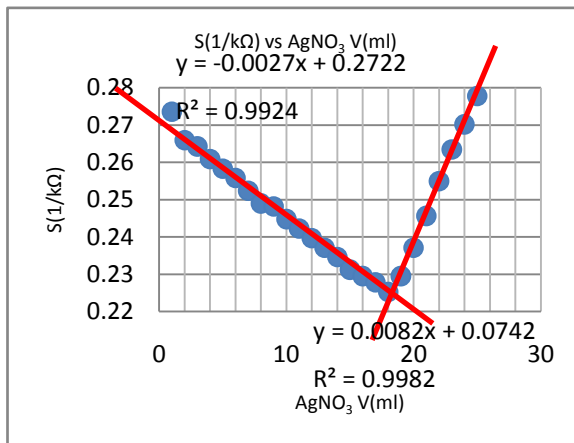


圖 3-1-1 利用自製導電度計進行硝酸銀沉澱滴定，將圖形畫出二條趨勢線找出二線交點在硝酸銀體積約 18.2ml 處為當量點。

#### 2. 實驗 3-2. 利用自製導電度計進行酸鹼滴定。

V(ml)	R( $\Omega$ )	S(1/k $\Omega$ )	V(ml)	R( $\Omega$ )	S(1/k $\Omega$ )	V(ml)	R( $\Omega$ )	S(1/k $\Omega$ )
1.0	74	13.5135	16.2	223	4.4843	20.2	271	3.6900
2.0	80	12.5000	16.4	227	4.4053	20.4	267	3.7453
3.0	86	11.6279	16.6	228	4.3860	20.6	264	3.7879
4.0	93	10.7527	16.8	231	4.3290	20.8	259	3.8610
5.0	100	10.0000	17.0	234	4.2735	21.0	255	3.9216
6.0	108	9.2593	17.2	238	4.2017	21.2	251	3.9841
7.0	115	8.6957	17.4	240	4.1667	21.4	248	4.0323
8.0	123	8.1301	17.6	244	4.0984	21.6	244	4.0984
9.0	133	7.5188	17.8	248	4.0323	21.8	241	4.1494
10.0	143	6.9930	18.0	250	4.0000	22.0	238	4.2017
11.0	153	6.5359	18.2	256	3.9063	23.0	224	4.4643
12.0	165	6.0606	18.4	258	3.8760	24.0	213	4.6948
13.0	178	5.6180	18.6	262	3.8168	25.0	201	4.9751
14.0	192	5.2083	18.8	267	3.7453	26.0	190	5.2632
15.0	204	4.9020	19.0	270	3.7037	27.0	182	5.4945
15.2	209	4.7847	19.2	273	3.6630	28.0	175	5.7143
15.4	211	4.7393	19.4	276	3.6232	29.0	168	5.9524
15.6	214	4.6729	19.6	281	3.5587	30.0	164	6.0976
15.8	217	4.6083	19.8	279	3.5842	31.0	157	6.3694
16.0	221	4.5249	20.0	276	3.6232			

表 3-2-1 滴入氫氧化鈉體積 V (ml)與被滴定液之電阻及導電度

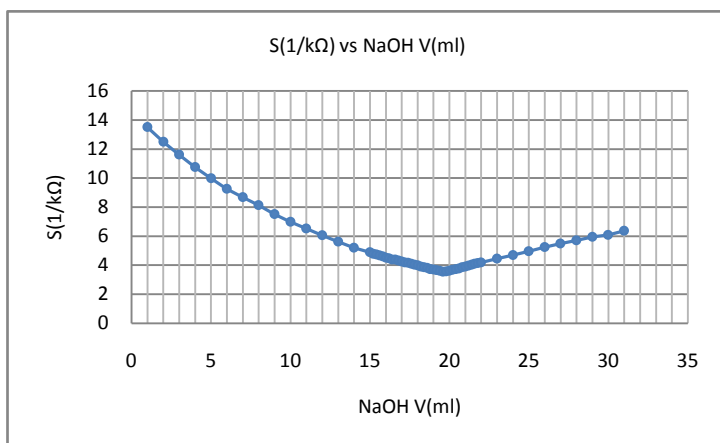


圖 3-2-1 利用自製導電度計進行酸鹼沉澱滴定，導電度對滴入氫氧化鈉體積 V(ml)作圖，導電度持續下降至氫氧化鈉滴定約 19.6ml 以 V 型反轉上升。

表 3-2-2 滴入氫氧化鈉體積 V (ml)與被滴定液之 pH

NaOH(ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	1.73	1.76	1.79	1.82	1.86	1.89	1.93	1.97	2.01	2.06
NaOH(ml)	11	12	13	14	15	15.2	15.4	15.6	15.8	16
pH	2.11	2.17	2.23	2.31	2.4	2.42	2.44	2.46	2.48	2.51
NaOH(ml)	16.2	16.4	16.6	16.8	17	17.2	17.4	17.6	17.8	18
pH	2.53	2.56	2.59	2.62	2.65	2.69	2.73	2.77	2.82	2.87
NaOH(ml)	18.2	18.4	18.6	18.8	19	19.2	19.4	19.6	19.8	20
pH	2.93	2.99	3.07	3.17	3.3	3.47	3.78	7.04	10.22	10.52
NaOH(ml)	20.2	20.4	20.6	20.8	21	21.2	21.4	21.6	21.8	22
pH	10.7	10.82	10.92	11	11.06	11.12	11.17	11.22	11.26	11.29
NaOH(ml)	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
pH	11.44	11.55	11.64	11.71	11.77	11.82	11.86	11.9	11.94	

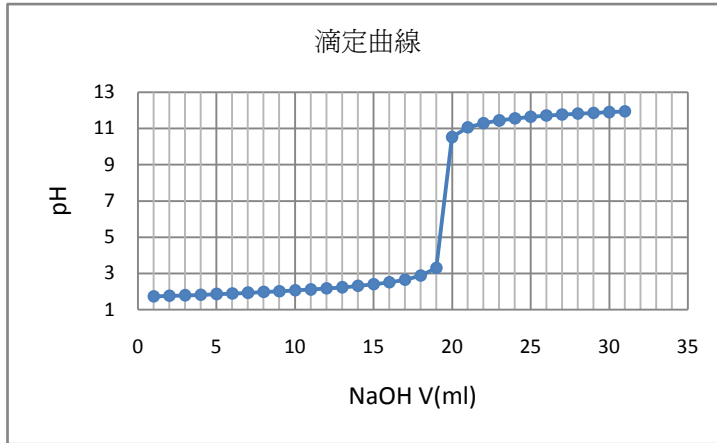


圖 3-2-2 利用自製導電度計進行酸鹼滴定，pH 對滴入氫氧化鈉體積 V(ml) 作圖，pH=7 約在 19.6ml。



圖 3-2-3 利用酚酞進行酸鹼滴定，滴入氫氧化鈉體積 V(ml)約在 19.9ml。

#### (四) 醋酸解離平衡常數測定

##### 1. 實驗 4-1. 自製導電度計測定醋酸解離平衡常數

表 4-1-1 不同濃度的醋酸水溶液的電阻及數據處理

M	KΩ	S(1/kΩ)	s/m	$\Lambda_m(s)$	$\alpha$	$1/\Lambda_m$	$c\Lambda_m$
0.1	2.284	0.4378	0.0517	5.170E-04	1.3256E-02	1934.2360	5.1700E-05
0.05	3.402	0.2939	0.0347	6.940E-04	1.7795E-02	1440.9222	3.5700E-05
0.01	7.686	0.1301	0.0154	1.536E-03	3.9385E-02	651.0417	1.5360E-05
0.005	11.086	0.0902	0.0107	2.130E-03	5.4615E-02	469.4836	1.0650E-05
0.001	21.466	0.0466	0.0055	5.500E-03	1.4103E-01	181.8182	5.5000E-06

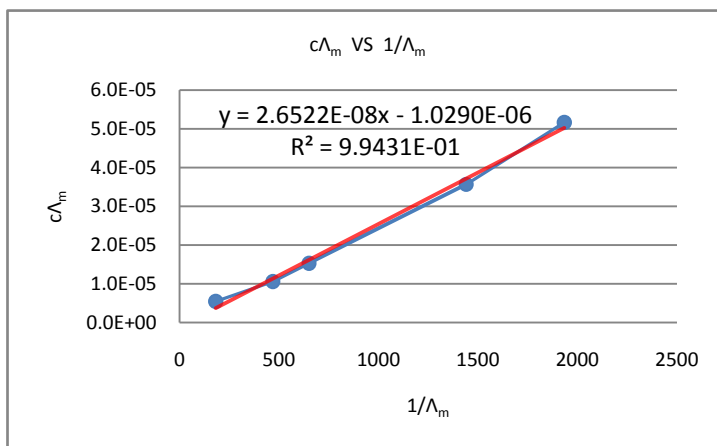


圖 4-1-1 將  $1/\Lambda_m$  對  $c\Lambda_m$  做圖，畫出趨勢線，斜率 =  $2.6522 \times 10^{-8}$   $R^2=0.994$  由式⑩，其斜率 =  $K_a(\Lambda_m^\infty)^2$  求得  $K_a = 1.737 \times 10^{-5}$ 。  
( $298K\Lambda_m^\infty = 0.03907$ )<sup>(8)</sup>

##### 2. 實驗 4-2. 利用 PH 計測定醋酸的解離平衡常數

表 4-2-1 不同濃度的醋酸水溶液的 pH 及數據處理

$C_0$	pH	$[H^+](M)$	$\alpha$	$\sqrt{C_0}$
0.1	2.88	1.318E-03	0.01318	0.31623
0.05	3.10	7.943E-04	0.01589	0.22361
0.01	3.44	3.631E-04	0.03631	0.10000
0.005	3.61	2.455E-04	0.04909	0.07071
0.001	3.93	1.175E-04	0.11749	0.03162

表 4-2-1 不同濃度醋酸水溶液在 25 °C 的 pH 測定數據及數據處理。

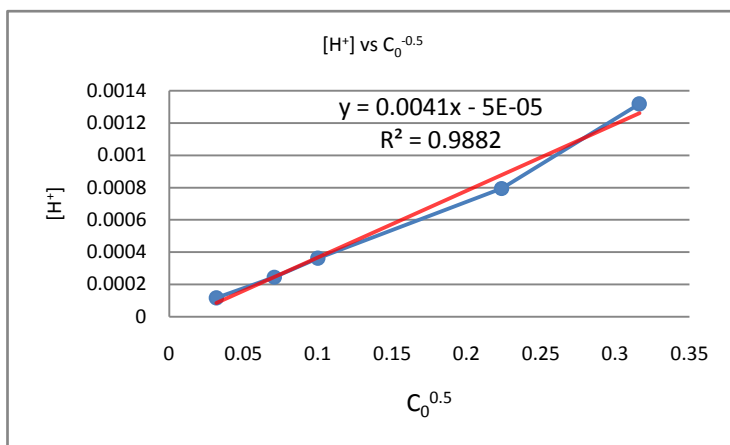


圖 4-2-1 不同濃度測量的醋酸水溶液之的  $\sqrt{C_0}$  對  $[H^+]$  作圖，趨勢線的斜率的平方即為醋酸的解離平衡常數  $K = 1.681 \times 10^{-5}$ 。

### (五) 乙酸乙酯水解反應的反應速率常數測定

#### 1. 實驗 5-1 在 25 °C 及 35 °C 時以自製導電度計測量乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之導電度變化求反應速率常數

t(min)	R( $\Omega$ )	S(1/ $\Omega$ )	$\kappa_c$ (mS/cm)	$(K_0-K_t)/t$	t(min)	R( $\Omega$ )	S(1/ $\Omega$ )	$\kappa_c$ (mS/cm)	$(K_0-K_t)/t$
6	703	1.422E-03	1.680	0.06500	34	1034	9.670E-04	1.142	0.02729
8	743	1.346E-03	1.590	0.06000	36	1049	9.530E-04	1.125	0.02625
10	772	1.295E-03	1.529	0.05410	38	1063	9.410E-04	1.111	0.02524
12	804	1.244E-03	1.469	0.05008	40	1073	9.320E-04	1.100	0.02425
14	834	1.199E-03	1.416	0.04671	42	1085	9.220E-04	1.088	0.02338
16	864	1.157E-03	1.366	0.04400	44	1094	9.140E-04	1.079	0.02252
18	891	1.122E-03	1.325	0.04139	46	1108	9.030E-04	1.066	0.02183
20	915	1.093E-03	1.290	0.03900	48	1114	8.980E-04	1.060	0.02104
22	939	1.065E-03	1.257	0.03696	50	1122	8.910E-04	1.052	0.02036
24	958	1.044E-03	1.233	0.03488	52	1130	8.850E-04	1.045	0.01971
26	975	1.026E-03	1.211	0.03304	54	1137	8.800E-04	1.038	0.01911
28	992	1.008E-03	1.190	0.03143	56	1143	8.750E-04	1.033	0.01852
30	1008	9.920E-04	1.171	0.02997	58	1151	8.690E-04	1.026	0.01800
32	1020	9.800E-04	1.157	0.02853	60	1157	8.640E-04	1.020	0.01750

t(min)	R( $\Omega$ )	S(1/ $\Omega$ )	$\kappa_c$ (mS/cm)	$(K_0-K_t)/t$	t(min)	R( $\Omega$ )	S(1/ $\Omega$ )	$\kappa_c$ (mS/cm)	$(K_0-K_t)/t$
6	516	1.94E-03	2.290	0.1	34	690	1.45E-03	1.711	0.034676
8	547	1.83E-03	2.160	0.09125	36	694	1.44E-03	1.700	0.033056
10	573	1.75E-03	2.060	0.083	38	699	1.43E-03	1.689	0.031605
12	587	1.70E-03	2.010	0.073333	40	704	1.42E-03	1.676	0.03035
14	609	1.64E-03	1.940	0.067857	42	708	1.41E-03	1.668	0.029095
16	621	1.61E-03	1.900	0.061875	44	713	1.40E-03	1.657	0.028023
18	628	1.59E-03	1.880	0.056111	46	716	1.40E-03	1.648	0.027
20	645	1.55E-03	1.830	0.053	48	719	1.39E-03	1.641	0.026021
22	649	1.54E-03	1.820	0.048636	50	723	1.38E-03	1.633	0.02514
24	656	1.52E-03	1.800	0.045417	52	727	1.38E-03	1.625	0.024327
26	671	1.49E-03	1.760	0.043462	54	729	1.37E-03	1.619	0.023537
28	670	1.49E-03	1.761	0.040321	56	732	1.37E-03	1.614	0.022786
30	677	1.48E-03	1.744	0.0382	58	736	1.36E-03	1.605	0.022155
32	685	1.46E-03	1.723	0.036469	60	740	1.35E-03	1.596	0.021567

表 5-1-1 在 25 °C 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之的電阻測量數據及數據處理。(K<sub>0</sub>=2.07 ms · cm<sup>-1</sup>)

表 5-1-2 在 35 °C 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之的電阻測定數據及數據處理。(K<sub>0</sub>=2.64 ms · cm<sup>-1</sup>)

t(min)	R( $\Omega$ )	S(1/ $\Omega$ )	$\kappa_t$ (mS/cm)	$(K_0-K_t)/t$	t(min)	R( $\Omega$ )	S(1/ $\Omega$ )	$\kappa_t$ (mS/cm)	$(K_0-K_t)/t$
6	529	1.89E-03	2.232	0.073333	34	584	1.71E-03	2.022	0.019118
8	544	1.84E-03	2.17	0.0625	36	587	1.70E-03	2.011	0.018333
10	557	1.80E-03	2.12	0.055	38	590	1.69E-03	2.001	0.017632
12	562	1.78E-03	2.101	0.0475	40	593	1.69E-03	1.991	0.017
14	568	1.76E-03	2.079	0.042143	42	596	1.68E-03	1.981	0.016429
16	570	1.75E-03	2.071	0.0375	44	596	1.68E-03	1.981	0.015682
18	573	1.75E-03	2.06	0.033889	46	599	1.67E-03	1.971	0.015217
20	576	1.74E-03	2.05	0.031	48	598	1.67E-03	1.974	0.014583
22	579	1.73E-03	2.039	0.028636	50	599	1.67E-03	1.971	0.014
24	579	1.73E-03	2.039	0.02625	52	602	1.66E-03	1.961	0.013654
26	582	1.72E-03	2.029	0.024615	54	602	1.66E-03	1.961	0.013148
28	583	1.72E-03	2.025	0.022857	56	603	1.66E-03	1.958	0.012679
30	582	1.72E-03	2.029	0.021333	58	605	1.65E-03	1.951	0.012414
32	584	1.71E-03	2.022	0.020313	60	605	1.65E-03	1.951	0.012

表 5-1-3 在 45 °C 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之的電阻測定數據及數據處理。(K<sub>0</sub>=2.89 ms · cm<sup>-1</sup>)

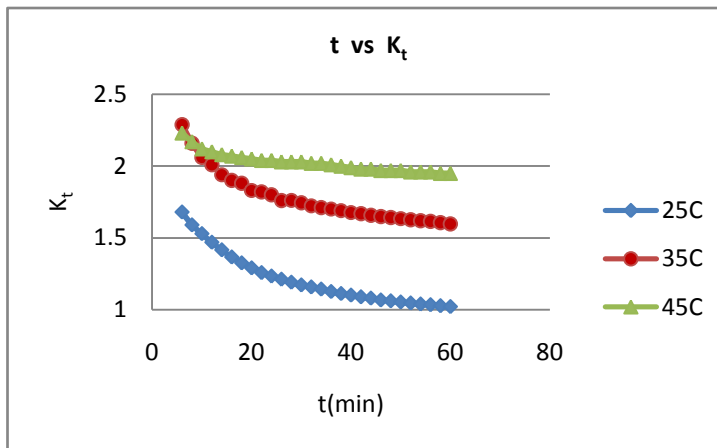


圖 5-1-1 25、35、45°C 時反應溶液 t 對 K<sub>t</sub> 圖，由圖可以看到電導率隨著時間呈曲線下降。

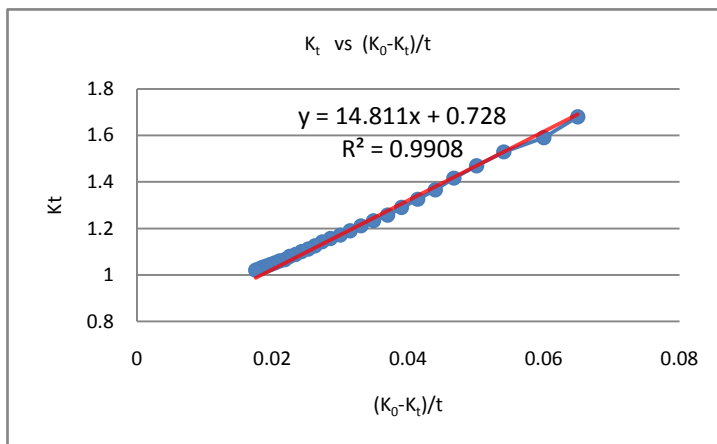


圖 5-1-2 25 °C 反應溶液(K<sub>0</sub>-K<sub>t</sub>)/t 對 K<sub>t</sub> 圖，趨勢線斜率 = 14.811 計算反應速率常數 k = 1 / (14.811x0.01) = 6.7517 。

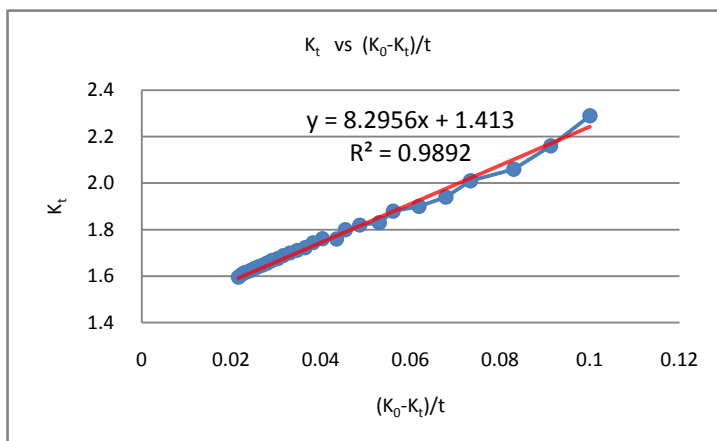


圖 5-1-3 35 °C 反應溶液 (K<sub>0</sub>-K<sub>t</sub>)/t 對 K<sub>t</sub> 圖及趨勢線，趨勢線斜率 = 8.2956 計算反應速率常數 k = 1 / (8.2956x0.01) = 12.0545 。

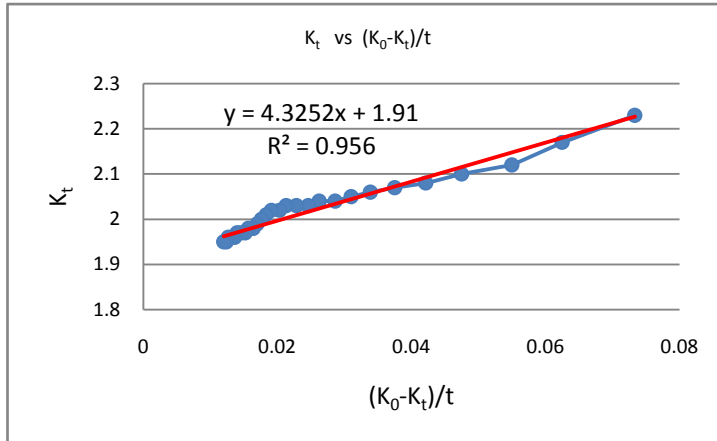


圖 5-1-4 45 °C 反應溶液  $(K_0-K_t)/t$  對  $K_t$  圖及趨勢線，趨勢線斜率 = 4.3252 計算反應速率常數  $k = 1 / (4.3252 \times 0.01) = 23.1203$ 。

2. 實驗 5-2 在 25°C 及 35°C 時以 pH 計測量乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應中 pH 值變化求反應速率常數。

t(min)	pH	1/[OH]	[OH]	t(min)	pH	1/[OH]	[OH]
6	11.74	181.9701	5.495E-03	34	11.41	389.0451	2.570E-03
8	11.71	194.9845	5.129E-03	36	11.38	416.8694	2.399E-03
10	11.68	208.9296	4.786E-03	38	11.37	426.5795	2.344E-03
12	11.66	218.7762	4.571E-03	40	11.35	446.6836	2.239E-03
14	11.62	239.8833	4.169E-03	42	11.33	467.7351	2.138E-03
16	11.60	251.1886	3.981E-03	44	11.31	489.7788	2.042E-03
18	11.58	263.0268	3.802E-03	46	11.30	501.1872	1.995E-03
20	11.55	281.8383	3.548E-03	48	11.28	524.8075	1.905E-03
22	11.52	301.9952	3.311E-03	50	11.26	549.5409	1.820E-03
24	11.50	316.2278	3.162E-03	52	11.25	562.3413	1.778E-03
26	11.49	323.5937	3.090E-03	54	11.21	616.5950	1.622E-03
28	11.48	331.1311	3.020E-03	56	11.20	630.9573	1.585E-03
30	11.45	354.8134	2.818E-03	58	11.19	645.6542	1.549E-03
32	11.43	371.5352	2.692E-03	60	11.17	676.0830	1.479E-03

t(min)	pH	1/[OH]	[OH]	t(min)	pH	1/[OH]	[OH]
6	11.37	204.1738	4.898E-03	34	10.95	537.0318	1.862E-03
8	11.31	234.4229	4.266E-03	36	10.95	537.0318	1.862E-03
10	11.26	263.0268	3.802E-03	38	10.93	562.3413	1.778E-03
12	11.23	281.8383	3.548E-03	40	10.92	575.4399	1.738E-03
14	11.18	316.2278	3.162E-03	42	10.89	616.5950	1.622E-03
16	11.16	331.1311	3.020E-03	44	10.89	616.5950	1.622E-03
18	11.13	354.8134	2.818E-03	46	10.88	630.9573	1.585E-03
20	11.10	380.1894	2.630E-03	48	10.87	645.6542	1.549E-03
22	11.06	416.8694	2.399E-03	50	10.87	645.6542	1.549E-03
24	11.06	416.8694	2.399E-03	52	10.85	676.0830	1.479E-03
26	11.05	426.5795	2.344E-03	54	10.85	676.0830	1.479E-03
28	11.03	446.6836	2.239E-03	56	10.83	707.9458	1.413E-03
30	11.01	467.7351	2.138E-03	58	10.82	724.4360	1.380E-03
32	10.98	501.1872	1.995E-03	60	10.80	758.5776	1.318E-03

表 5-2-1 在 25 °C 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之的 pH 值測定數據及數據處理。

表 5-2-2 在 35 °C 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之的 pH 值測定數據及數據處理。

t(min)	pH	1/[OH <sup>-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	t(min)	pH	1/[OH <sup>-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]
6	11.32	119.1242	8.395E-03	34	10.78	413.0475	2.421E-03
8	11.21	153.4617	6.516E-03	36	10.76	432.5138	2.312E-03
10	11.15	176.1976	5.675E-03	38	10.70	496.5923	2.014E-03
12	11.12	188.7991	5.297E-03	40	10.64	570.1643	1.754E-03
14	11.06	216.7704	4.613E-03	42	10.62	597.0353	1.675E-03
16	11.02	237.6840	4.207E-03	44	10.60	625.1727	1.600E-03
18	11.01	243.2204	4.111E-03	46	10.56	685.4882	1.459E-03
20	10.97	266.6859	3.750E-03	48	10.55	701.4553	1.426E-03
22	10.95	279.2544	3.581E-03	50	10.53	734.5139	1.361E-03
24	10.90	313.3286	3.192E-03	52	10.52	751.6229	1.330E-03
26	10.87	335.7376	2.979E-03	54	10.51	769.1304	1.300E-03
28	10.83	368.1290	2.716E-03	56	10.51	769.1304	1.300E-03
30	10.82	376.7038	2.655E-03	58	10.50	787.0458	1.271E-03
32	10.80	394.4573	2.535E-03	60	10.49	805.3784	1.242E-03

表 5-2-3 在 45 °C 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應之的 pH 值測定數據及數據處理。

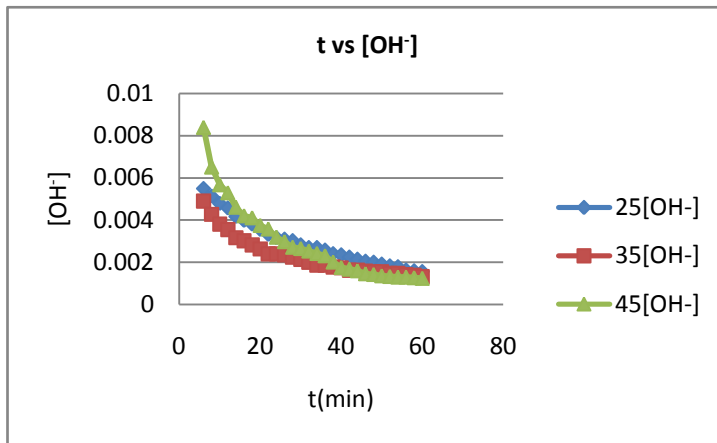


圖 5-2-1 25、35、45°C 時反應溶液 t 對 [OH<sup>-</sup>] 圖，由圖可以看到電導率隨著時間呈曲線下降。

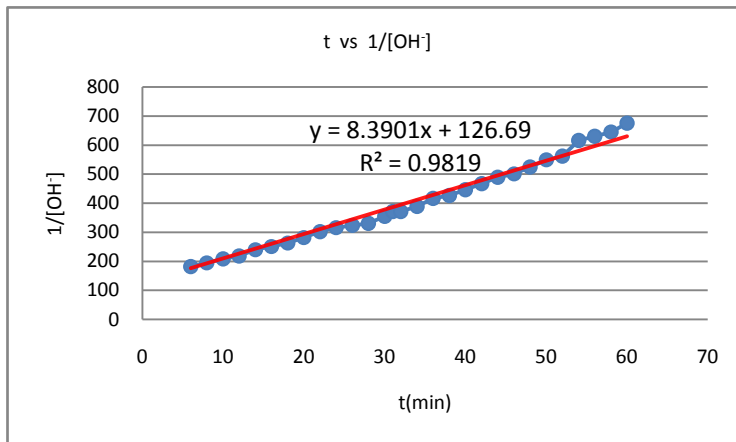


圖 5-2-2 25 °C 時反應溶液 1/[OH<sup>-</sup>] 對 t 圖，趨勢線斜率 = 8.3901 即反應速率常數 k。

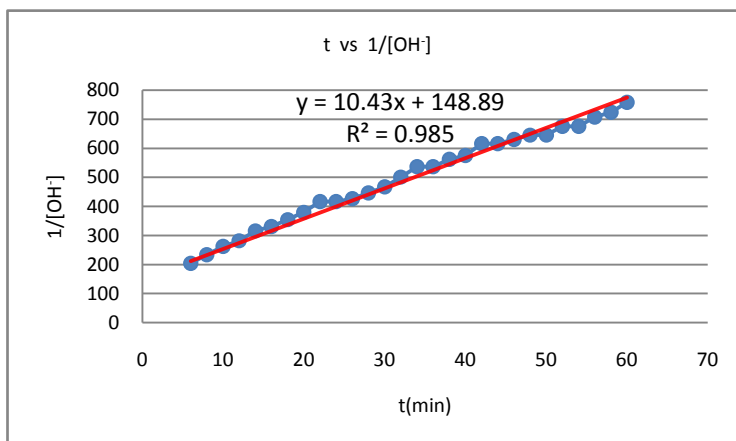


圖 5-2-3 35 °C 時反應溶液 t 對 1/[OH<sup>-</sup>] 圖，趨勢線斜率 = 10.43 即反應速率常數 k。



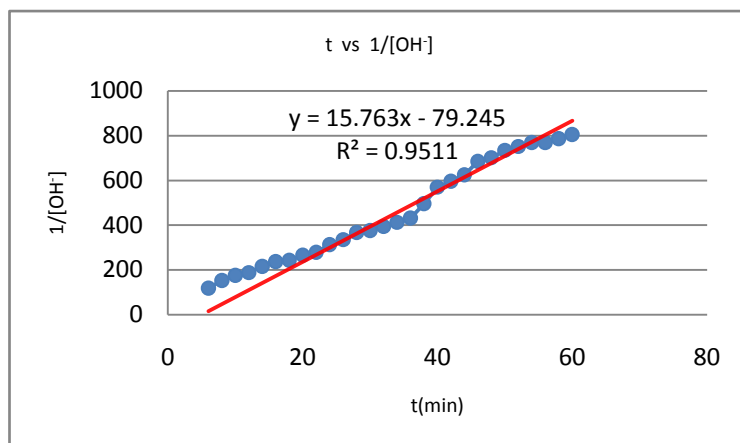


圖 5-2-4 45 °C 時反應溶液 t 對 1/[OH<sup>-</sup>]圖，趨勢線斜率 = 15.76 即反應速率常數 k。

## 柒、討論

### (一) 自製導電度計測試

1. 如實驗 2-3 直流電測量溶液電導時，會引起溶質在電極上電解而產生一系列的極化作用，影響測量的精度，自製導電度計的電源採用交流電頻率 2000Hz 電壓 3V，可以防止電導池中產生熱效應而使溫度發生改變，並減少電極的極化現象，同時交流電的頻率在 2000Hz，剛好是人耳可以聽到頻率，因此可以用耳機來代替檢流計，彌補使用三用電錶作為檢流計靈敏度不足的問題。
2. 雖然實驗 2-3 可知使用鐵電極可用於自製導電度計的測量電極，但為避免電極有參與反應的疑慮以及鐵電極難以保存的問題(生鏽)，乃決定另自製白金電極，除電極化性安定外，也有電極的電導池常數( $K_{\text{cell}}=L/A$ )固定，不需一再從新測量的優點。
3. 實驗 1-1 中我們選擇 KCl 及 NaOH 來進行測量，我們觀察到隨著濃度的上升而溶液的電阻隨之下降，這一個結果和阿瑞尼士的解離說吻合，而由圖 1-1-1 及圖 1-1-2 二張圖來看都可以看到當溶液在濃度較低時電導率和濃度有線性關係存在，當濃度提高至 0.05M 以上則偏離線性，而電導率較原來估計值為低，推測應為濃度高時離子與離子間相碰撞的機率增加使得離子間的電荷作用力增強造成離子的遷移受到影響。
4. 實驗 1-2 中可以看到同濃度的 KCl 及 NaOH 在溫度提高時導電度也有加大的趨勢，主要的原因為溫升高時溶液的黏度降低，離子運動阻力減小，運動速率增大因而使得導電度增加，由此可以知道溫度對導電度的影響頗大。

### (二) 自製儀器與定電壓測電流法的比較

1. 由實驗 2-1 電極通電後的測量反應時間比較由圖 2-2-3 可以看出傳統電壓測電流法量測的電流會隨時間下降，直到 60 秒後下降趨勢減緩，以 60 秒當做電極的穩定時間。推測電流持續下降是因為 KCl 溶液中通直流電在電極表面造成電解反應，陽極發生 Fe 的氧化陰極發生 H<sup>+</sup>的還原



造成極化效應，另外觀察圖 2-2-1 可以看到自製的導電度計因為使用交流電源不易造成極化效應，所以在不到 10sec 的時間內達到穩定，圖 2-2-2 自製的導電度計通直流電則穩定時間也要達到約 20 秒，推測也是因為極化效應的影響但是所花的時間較定電壓測電流法的時間為短是因為電極表面積小比表面積大的原因，由實驗結果自製的導電度計較傳統定電壓測電流法的電阻值測量有更快，更準的優勢。

2. 由實驗 2-3 的再現性測量比較 5 次測量中可以看到自製的導電度計無論使用直流電或交流電都有較高的測量再現性，傳統定電壓測電流法所量測出來的電導率由數據可以看出較不穩定，由表中二者導電率的標準差來看自製的導電度計的測量較為穩定，推測傳統定電壓測電流法的不穩定性應是電極表面的化學反應及電極表面積不易固定所造成，而自製的電極則有固定的 L/A 比且沒有極化的問題故較穩定。
3. 在利用導電度測量化學反應的進行時，電極上的化學反應往往可能干擾欲測量反應的進行，本次使用鐵電極進行實驗，可以看到傳統定電壓測電流法因為使用直流電導致陰極電極上產生氫氣，而陽極的電極上則有鐵離子的生成，但在自製導電度計上使用交流電來測量，就不會有電解反應發生的困擾，而在實驗後發現自製導電度計所使用的鐵電極在重量上沒有損失。

### (三) 電導滴定

利用導電度計來測定化學滴定的終點稱為電導滴定。

1. 自製導電度計進行硝酸銀沉澱滴定，由圖 3-1-1 中可發現在滴定的過程中被滴定液的導電度持續下降後，以 L 型反轉上升，將圖形畫出二條趨勢線找出二線交點在硝酸銀溶液體積約 18.2ml。經由計算硝酸銀的使用量推算原配製氯化鉀溶液的濃度及氯化鉀重量如下：

$$0.01 \times 18.2 = M_{\text{KCl}} \times 25 \quad ; \quad M_{\text{KCl}} = 0.00728\text{M}$$

$$\text{KCl mole} = (0.00728 \times 100) / 1000 = 0.000728$$

$$\text{氯化鉀的重量} = 0.000728 \times 74.56 = 0.0543$$

與實際取用的氯化鉀重量 0.0537g 比較，誤差為  $(0.0543 - 0.0537) / 0.0537 = 0.0112 = 1.12\%$  誤差的成因推測為配製氯化鉀溶液時的人為誤差及系統誤差所造成。由此可見使用導電度計進行沉澱滴定有容易判定當量點、不需使用指示劑、因此可有效的減少人為誤差的優點。

2. 自製導電度計進行酸鹼滴定，由圖 3-2-1 中可發現在滴定的過程中被滴定液的導電度持續下降至氫氧化鈉滴定至約 19.6ml 以 V 型反轉上升。經由氫氧化鈉的使用量推算原硫酸溶液的濃度及重量如下：

$$0.1 \times 19.6 = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 2 \times 10 \quad ; \quad M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.098\text{M}$$

$$\text{原配製硫酸溶液之濃度} = ((4.902\text{g} \times 96\%) / 98) \times (1 / 0.5) = 0.096\text{M}$$

實驗測定硫酸溶液的濃度 0.098 M 原配製硫酸溶液之濃度 0.096M 誤差為  $(0.098 - 0.096) / 0.096 = 0.0208 = 2.08\%$ ，誤差成因應是配製硫酸

溶液時造成，判定為人為誤差。而使用酚酞作為指示劑所得到的滴定終點為 19.9ml 誤差更大，可能是指示劑變色每個人的認定不同判定的標準也不相同，另外指示劑本身是弱酸或弱鹼也會影響準確度。使用導電度計進行酸鹼滴定有當量點容易判定、不需使用指示劑的優點並且由實驗可以証實其準確度頗高。

- 由於硝酸銀沉澱滴定和酸鹼滴定的過程中發現溫度會稍微上升為避免影響電導度的測量，故在滴定的燒杯置於水浴鍋中定溫，稍微減緩滴定進行的速度。

比較導電度計及 pH 值和酚酞指示劑偵測終點整理如下：

表 7-1 不同方法偵測酸鹼當量點的數據整理

方法	判斷加入 NaOH 量	換算原配硫酸濃度	誤差
原配製量	-	0.0960M	-
導電度計	19.6 ml	0.0980M	2.08%
pH 值	19.5 ml	0.0975M	1.56%
酚酞指示劑	19.9 ml	0.0995M	4.69%

#### (四) 醋酸的解離平衡常數

- 對於弱電解質解離度與導電度和平衡常數有式⑧⑨⑩的關係，一般利用導電度計求弱電解質解離平衡常數常以求出解離度 $\alpha$ 後帶公式式⑧來計算如下：

醋酸濃度	解離度	Ka
0.001	14.103%	2.32E-05
0.005	5.462%	1.58E-05
0.01	3.938%	1.61E-05
0.05	1.574%	1.26E-05
0.1	1.326%	1.78E-05

表 7-2 為不同濃度醋酸的解離度及平衡常數，可以看到濃度愈低解離度愈大，但是求出的 Ka 值卻不穩定。

實驗 4-1 求醋酸的解離平衡常數是使用式 ⑨⑩ 的關係再利用  $c\Lambda_m$  對  $\frac{1}{\Lambda_m}$  作圖得到之圖形，再找出趨勢線來求解離平衡常數。我們求出的醋酸的解離平衡常數實驗值為  $1.737 \times 10^{-5}$  與理論值  $1.75 \times 10^{-5}$  相接近，可以知道我們所用的方法準確度很高。

- 醋酸的解離平衡常數的測定也常用 pH 計來進行，因此我們嘗試進行了實驗 4-2 利用 pH 計測量醋酸水溶液的 pH 值來測定醋酸的解離平衡常數，與實驗 4-1 作比較得到的醋酸的解離平衡常數實驗值為  $1.681 \times 10^{-5}$  和實驗 4-1 比較起來相差較遠。實驗中發現 pH 計的敏感度較沒有導電度計來的靈敏，平衡時間較長，比較二種方法導電度計的測量平衡時間較快且量測出來醋酸的解離平衡常數使用作圖法其值明顯的較準確。

	Ka	誤差
文獻 <sup>(8)</sup> 值	$1.75 \times 10^{-5}$	
導電度計	$1.737 \times 10^{-5}$	0.75%
pH 計	$1.681 \times 10^{-5}$	3.94%

表 7-3 導電度計和 pH 計進行醋酸的解離常數測定的 Ka 值與文獻<sup>(8)</sup>作比較。

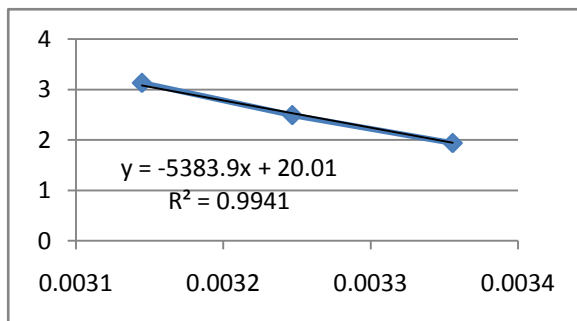
(五) 乙酸乙酯水解反應的反應速率常數測定

1. 由於乙酸乙酯的鹼性皂化反應為一吸熱反應因為溫度對導電度的影響很大，故從 6 分鐘時開始記錄以期溫度能達到平衡。由圖 5-1-2 及圖 5-1-3、圖 5-1-4 看到開始的數據跳動的較大應為吸熱反應造成的溫度變化所致。
2. 乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應，實驗 5-1 中可以看到不同的溫度下反應的速率不同，由圖 5-1-1 可見到溫度愈高單位時間的電導度下降量愈大反應愈快。
3. 利用實驗得到的反應速率常數 k 值經由理論計算求出零級反應、一級反應、二級反應的半生期與實驗數據作比較整理如下表 7-4

	25 °C	35 °C	45 °C
零級反應半生期理論值 $t_{1/2}=[A]_0/2k$	0.000778 min	0.000419 min	0.000229min
一級反應半生期理論值 $t_{1/2}=0.693/k$	0.107853 min	0.058035 min	0.031782min
二級反應半生期理論值 $t_{1/2}=1/k[A]_0$	15.56323 min	8.374438 min	4.586146min
實際半生期時間	13 min	8 min	8 min

由表中半生期的對照可知乙酸乙酯水解反應的時間關係，另由圖  $K_t$  對  $(K_0-K_t)/t$  做圖所得數據接近一直線的現象也證明乙酸乙酯的鹼性皂化反應為一個二級反應。

4. 利用 25-45°C 之反應速率常數利用阿瑞尼士方程式計算乙酸乙酯皂化反應的，畫出  $1/T$  對  $\ln k$  圖求活化能  $E_a$ 。



阿瑞尼士方程式：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{J/mole})$$

$$E_a = -5383.8 \times -8.371 = 44761.74 \text{ J}$$

得到之活化能並將其速率常數理論值和實驗值對照整理如下表 7-5：

	理論值	實驗值	誤差
25℃	6.4254	6.7517	5.07%
35℃	11.9411	12.0545	0.94%
45℃	21.8048	23.1203	6.03%
活化能 $E_a$	47290.91 J	44761.74 J	5.35%

由圖  $K_t$  對  $(K_0-K_t)/t$  做圖所得數據接近一直線，利用 excel 作圖工具中的趨勢線工具作出圖形的趨勢線並求出斜率，順利的求出 25℃、35℃、45℃ 的反應速率常數和理論值相差 5.07%、0.94% 和 6.03%，誤差原因應為恆溫水槽只能加溫無降溫功能，溫度精準控制較不易所以影響反應速率所造成另外。

5. 我們另外使用 pH 計進行乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應整理如下表 7-6：

	理論值	實驗值	誤差
25℃	6.4254	8.3901	30.58%
35℃	11.9411	10.43	12.65%
45℃	21.8048	15.763	27.71%
活化能 $E_a$	47290.91J	24749.95J	47.67%

可以見到使用 pH 計進行乙酸乙酯反應的測量其誤差較導電度計測量的誤差大很多，推測誤差的原因為 pH 計的反應較慢無法即時反應溶液內的 pH 值再加上控溫不易，而溫度對反應速率的影響很大對 pH 計本身的偵測也造成影響，推測二原因的加成是造成誤差的主要原因。

## 捌、結論

- 一、利用交流電惠司同電橋電路自製導電度計在測量上的表現較一般定電壓測電流的方法好，而且較為穩定，也沒有極化效應和電解作用的干擾問題，適合用於導電度的測量上(文獻<sup>(8)</sup>記錄濃度約在 0.04 mol/L 以下才可)。
- 二、導電率只和較稀的溶液有線性關係，進行溶液反應的量測時濃度不宜過高。
- 三、自製導電度計用在沉澱滴定及酸鹼滴定上均有不需使用指示劑的優勢，可以有效的減少滴定終點判定的人為誤差，本次的實驗誤差均小於 3%。
- 四、自製導電度計可以用在弱酸的解離常數的測定上，由表 7-2 中顯示，當濃度愈低時解離度愈大。

- 五、醋酸的解離平衡常數的測定上，利用導電度計配合作圖法找出的解離常數為  $1.737 \times 10^{-5}$  與文獻<sup>(3)</sup>值  $1.75 \times 10^{-5}$  僅誤差 0.75%，相較於 pH 計求出的數據  $1.681 \times 10^{-5}$  誤差 3.94% 來的準確。
- 六、自製導電度計可以用於測量乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中的水解反應，由  $(K_0 - K_t)/t$  對  $K_t$  圖所呈現的線性及半生期時間的計算可知為二級反應。
- 七、自製導電度計可以用於測量乙酸乙酯在氫氧化鈉水溶液中水解反應，得到的速率常數 25℃ 為 6.7517 誤差為 5.07%；35℃ 為 12.0545 誤差為 0.94%；45℃ 為 23.1203 誤差為 6.03%，利用阿瑞尼士方程式得到的活化能為 44761.74J 和文獻值誤差為 5.35% 相較於 pH 計測量經理論計算的活化能 24749.95J 誤差 47.67% 準確很多。
- 八、利用電導度在化學反應速率的測量是有效快速的方法，但是溫度對測量的影響頗大，如能有效的控溫相信可以增加測量的準確度。

## 玖、參考資料

- 一、熊楚強，王月 (2004)。新版電化學。臺北縣：新文京開發出版。
- 二、宋毛平，何占航 (2008)。基礎化學實驗與技術。北京：化學工業出版社。
- 三、GOU Hua, WU Yuan-hui (2006). Determination of Ionization Equilibrium Constant of CH<sub>3</sub>OOH with Conductivity Method. Journal of Zunyi Normal College, 8(6), 47-48.
- 四、SKOOG/WEST/HOLLER 田福助譯 (1992)。Fundamentals of Analytical Chemistry SIXTH EDITION。台北市：美亞書版。
- 五、曾國輝 (1985)。化學平衡。反應速率(1-43 頁)化學平衡(163-115 頁)。臺北市：建宏出版。
- 六、薛勝雄，張乃文 (2001)。細說高中化學-化學反應速率。臺北市：建宏出版。
- 七、洪永，洪英進 (1992)。新觀念高中化學。臺北市：建宏出版。
- 八、王秋長、趙鴻喜、張守民、李一峻 (2003)。基礎化學實驗。北京：科學出版社。
- 九、葉名倉 (2008)。高中化學下。第六章 反應速率(9-35 頁) 第七章 酸與鹼(43-68 頁)第八章 氧化還原(78-109 頁)。臺南市：南一出版。
- 十、施正雄 (2008)。高中選修化學上。水溶液中的平衡-酸鹼平衡(148-160 頁) 溶解平衡(170-175 頁)。臺北縣：全華出版。
- 十一、楊宗哲 (2008)。高中選修物理上。第六章 電流(230-255 頁)。臺北縣：全華出版。

## **【評語】 040202**

僅在實驗方法上作改良，對於所得實驗數據的解釋不夠詳盡，如能更深入的探討將會更好。