

電解質水溶液 會導電？

金屬物質能夠導電的簡單定義
是指它的兩端具有電壓差時，
電子能從它身上流過。

電解質水溶液能導電，可是真有電子通過嗎？
如果沒有，那麼加在電解質水溶液上的外部電路裡，
又怎麼會有持續不斷的電流呢？

■邱紀良



電導度

不同的物質有不同的電導係數，例如鉑的電導係數比鎢的高。如果把這兩種物質做成一樣又細長的金屬絲，然後把鉑絲的一端接上乾電池的正極，另一端接上一個電流計，電流計再接回乾電池的負極，那麼從電流計就可以讀出流過鉑絲的電流大小。再用同樣方法測量流過鎢絲的電流大小。由於鉑的電導係數比鎢的高，結果當然是鉑絲時候的電流大，鎢絲時候的較小。

為了說明簡單起見，假設這些金屬絲有相當大的電阻，大到可以忽略電流計本身的電阻。這時可以做一個實驗：改變乾電池所提供的電壓差，觀察電流的大小是如何隨著電壓差大小的改變而改變。我們會發現電流大小和電壓差關係是成簡單正比的，也就是說電壓差由0伏特開始增高時，電流由0安培開始增大，如果以電流為縱座標，電壓為橫座標畫圖，它們之間的關係是一條經過原點的直線，這直線的斜率就是被測物質的電導度。一物體的電導度與電導係數成正比，其比值只與該物體的粗細和長短有關。

讓我們回顧先前的實驗結果，在固定的電壓下測量流過不同物質的電流大小，結果是電流的大小與電導度成正比。

這裡所說的電流大小與電子流動的數目成正比，我們就暫時把電流的定義限制於電子的流動。

水溶液的電導度

水溶液對化學來說是非常重要的部分，因為大部分的化學反應是在水溶液裡發生的。什麼是水溶液？水溶液是以水為主體的均勻混合物，水是主體，稱為溶劑，其他混入的一種或多種的少量物質就稱為溶質。例如把少量的食鹽（氯化鈉）

溶於水中，我們就稱這水溶液是食鹽水溶液。

水溶液有許多有趣的性質，其中一項就是它的電導係數。純水的電導係數是極低的，水溶液又如何呢？在室溫下，我們可以調配出各種水溶液進行實驗，雖然用一樣質量（或體積）的水，溶質的莫耳數也相同，不同溶液的電導係數卻有很大的差別。例如食鹽水溶液的電導係數很高，而蔗糖水溶液的電導係數極低。

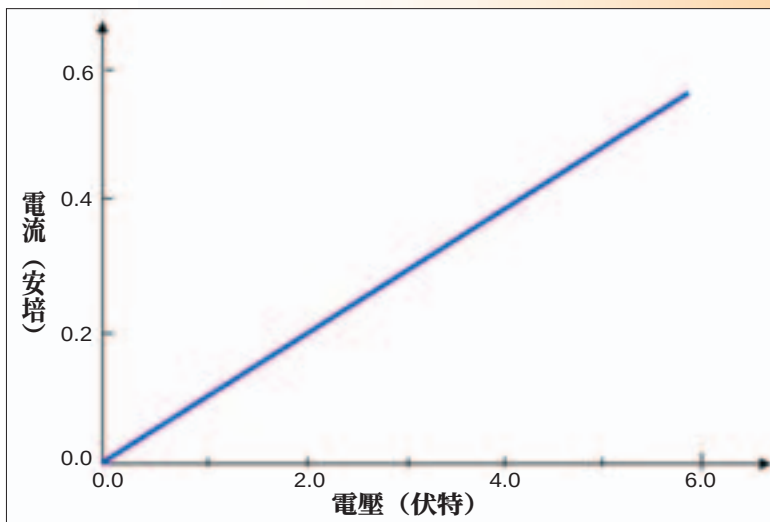
由於我們現在只討論水溶液，在下文中的溶液都指水溶液。

觀察溶液的導電現象

如何觀察溶液的導電現象呢？精密一點的，可以用電導度計量出溶液的電導係數。一般來說，在中學教科書裡，甚至大學的普通化學書裡，若只是為了展示各種溶液導電特性的不同，不要求確切的電導係數數值時，多半是採用6伏特電池、電線、燈泡、電極和溶液的組合。它的展示步驟是這樣的：

首先，用兩條電線把電池和燈泡串連。這時電路是通的，有大量電子流過燈泡裡的鎢絲，因鎢絲的高電阻而使電能轉變成熱光能，所以我們看見燈泡發光。

其次，把其中一條電線剪斷，這時因為電路不通，所以燈泡會熄滅。



一般電阻上的電流與電壓關係圖 流經電阻的電流隨著電壓從0開始上升而直線增大，圖中直線的斜率值就是被測物的電導值。



用燈泡亮不亮來檢驗溶液的導電行為是不靈敏的，最好還是以電流計來取代燈泡。

接下來，把剪斷的電線兩端分別接上做為電極的鉑片。這時若把兩個電極插入一杯蔗糖溶液內，電路上的燈泡仍然不亮，因此可以推論蔗糖溶液不導電。若把兩個電極插入一杯食鹽溶液，燈泡便會亮起來，於是說食鹽溶液可導電，並可能會推論有不少的電子通過溶液。

用燈泡亮不亮來檢驗溶液的導電行為是不靈敏的，在電流不大的時候，燈泡的鎢絲雖然能產生熱，卻還不到可以產生光的程度，燈泡在外觀

上是不亮的，但事實上還是有電流流過。因此，最好還是以電流計來取代燈泡。

電子會通過溶液嗎

為什麼可能有「電子通過溶液」或者「導電」這種推論？因為一般人會很自然地將這種現象與一般電阻的導電現象做比較。一杯溶液在電路圖上好像也只相當於一個電阻器。我們知道一個電阻器的兩端若有電壓差存在時，電子會從它身上流過。把這種

經驗套用在電解質溶液上，自然可能會說出「電子通過溶液」或者「導電」這類的話了。要注意的是許多人在這裡仍然把電流或導電局限在電子流動的現象上。

這種在外觀上似乎溶液能導電的現象，當然引起科學研究者的好奇與興趣。蔗糖與酒精本身都不導電，它們的溶液不導電並不稀奇。一個重要的問題是：乾燥的食鹽本身也不導電，它的溶液為何能導電？換句話說，如果電子能通過溶液，它靠的是什麼？

阿瑞尼斯假說

第一位為水溶液的導電性提出正確見解的是阿瑞尼斯（Svante Arrhenius, 1859-1927）。在1880年代初期，還是瑞典烏普薩拉（Uppsala）大學的物理研究生時，他提出「溶液能導電是因為溶質能解離成陰離子和陽離子」這樣的假說。他的說法並未被當時的科學界主流所重視，直到1890年代末期，物理學家發現了原子可以成為帶電物質以後，這才讓他的觀念廣被接受，他也在1903年得到諾貝爾獎。

根據阿瑞尼斯提出的假說，溶液能導通電流的程度與溶液中的離子數目成正比。某些物質，如蔗糖或酒精，在水裡並不解離，仍然保持著一個完整的分子狀態，它們的溶液裡沒有離子，所以這些溶液不能導電，這樣的溶質就稱為非電解質。另外一些物質在水裡幾乎完全解離，比如食鹽在水裡會完全解離成帶負電荷的氯離子和帶正電荷的鈉離子，所以它的溶液的電導度很好，這樣的溶質就稱為

強電解質。也有一些物質，在水裡只有部分解離，所以它的溶液的電導度不高，這樣的溶質就稱為弱電解質。

離子的角色

根據電學，在電路上有多少個電子由電池的負極流出，就必定有多少個電子流回電池的正極，以維持電池內的電中性。若在電路中間串聯上一杯食鹽溶液，實驗顯示電流計的指針仍能偏轉，這就表示有電子流過電路。因為是串聯，所以似乎暗示著所有電路上的電子都得先通過那杯食鹽溶液，再流回電池的正極。現在要問的是：若是溶液內部能導通電子流，電子是如何流過溶液的？而離子在這裡又扮演什麼樣的角色？

第一個問題的答案是令人吃驚的，溶液中間根本沒有電子流。從溶液內部來看，內部沒有電子流，所以根本不能用一般電阻的經驗來說電解質溶液可導電。這個答案好像是說那杯電解質溶液是一個斷路，使得第二個問題更值得研究：離子究竟做了些什麼，能使溶液顯現出導電現象（即外部電路上的燈泡會亮）？

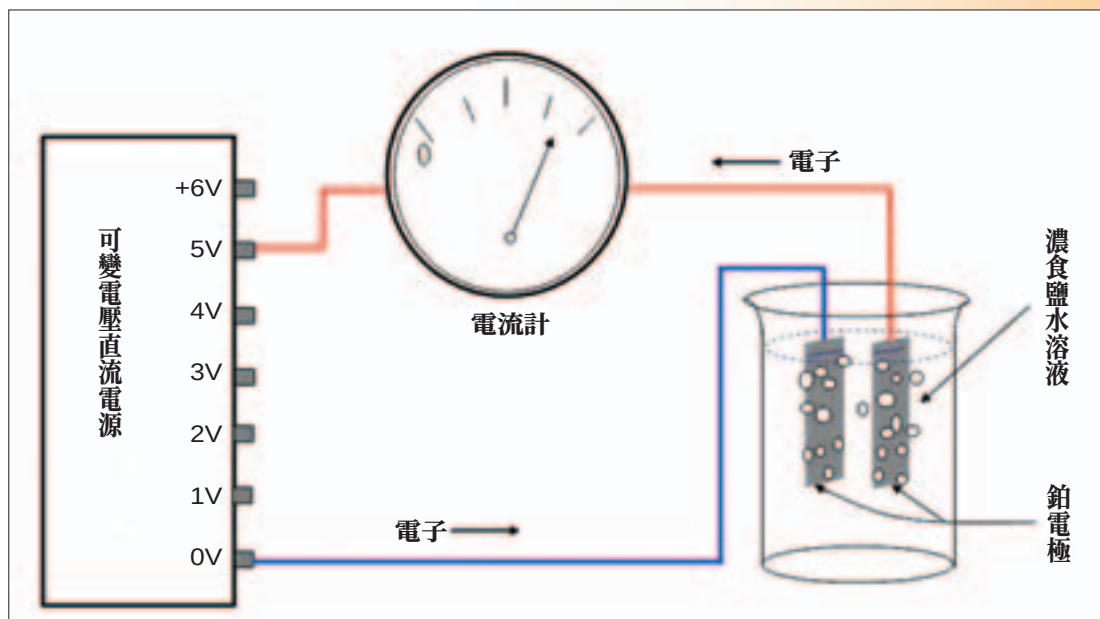
可惜大部分的教科書對第二個問題都避而不答，少部分則做了一些解釋：當兩個電極插入溶

液時，因為正負相吸的關係，陽離子奔向其中一極，陰離子奔向另一極，離子的這種活動就形成了離子流。因為離子流動也是電荷流動的一種，可以相當於金屬線上的電子流動，所以溶液內部其實是有電流的。要注意的是這裡已經不再把電流的定義局限於電子的流動，而把它擴大到帶電荷物質的流動。

這樣的解釋似乎仍不完整，因為這樣的說法只能解釋在兩個鉑電極剛插入溶液裡瞬間所發生的情形，瞬間過後離子流就會停頓下來，此時應該沒有電流，就像一個電容器一樣。但實驗室裡的燈泡卻能持續亮著，或者電流計的指針仍維持著偏轉，顯然，瞬間過後的情形還需要解釋。

溶液內部的電流

原來我們不應該直接把電子流過一般電阻的經驗套用到電解質溶液上，當電子流過一般電阻時，除了產生熱或光外，沒有別的反应。在溶液裡就不同：電子由電池流到溶液中的鉑電極時，在一鉑電極（陰極）表面上的電子會和溶液內的某些物質結合，產生電化學變化而被用掉；與此同時在另一鉑電極（陽極）的表面會有溶液內的別種物質產生電化學變化，生出電子。這些生出



食鹽是強電解質，在水裡大量解離。若電池提供足夠電壓差，因為溶液裡產生電解反應，外部電路上因此能維持電流存在，電流計的指針會持續偏轉。

的電子經由電極又回到電路上，流回乾電池。

這樣，雖然溶液中間沒有電子流過，只要有電化學反應發生，溶液外部的電路就可以持續有電子的流動。換句話說，那些展示溶液電導用的器材其實是組成了一個電解槽。

茲舉食鹽溶液為例。食鹽溶於水，產生了鈉離子（陽離子）和氯離子（陰離子），當溶液濃度和電池供應的電壓差適當時，電流計的指針會出現偏轉。一般人僅注意這一點，但若看看電解槽，你就會有新的發現。

這時在溶液裡的電極上有氣泡發生，在陰極的表面上產生的是氫氣，它的化學反應是：兩個水分子取走了電路上的兩個電子，產生一個氫分子和兩個氫氧根離子（陰離子）。而在陽極的表面上產生的是氯氣，它的化學反應是：兩個氯離子放出兩個電子，產生了一個氯分子，兩個電子經由電極回到電路上。這樣，一個電極送出電子給水分子，另外一個電極由氯離子取回電子，所以外部電路上就一直有電子在流動，電流計的指針也就能維持偏轉。

那麼，電解質溶液內究竟有無持續的電流？答案應該是這樣的：沒有電子流，卻有離子流。以上面的食鹽溶液為例，若有電解反應發生，在陰極附近多了多少個氫氧根離子（陰離子），在陽極附近就會少掉了多少個氯離子（陰離子）。為了維持溶液內部電荷的分布均勻，陰極部分的陰離子由於陽極的吸引而移向陽極，這樣就形成了溶液內持續的離子流，也就是持續的電荷流，或

稱為電流。

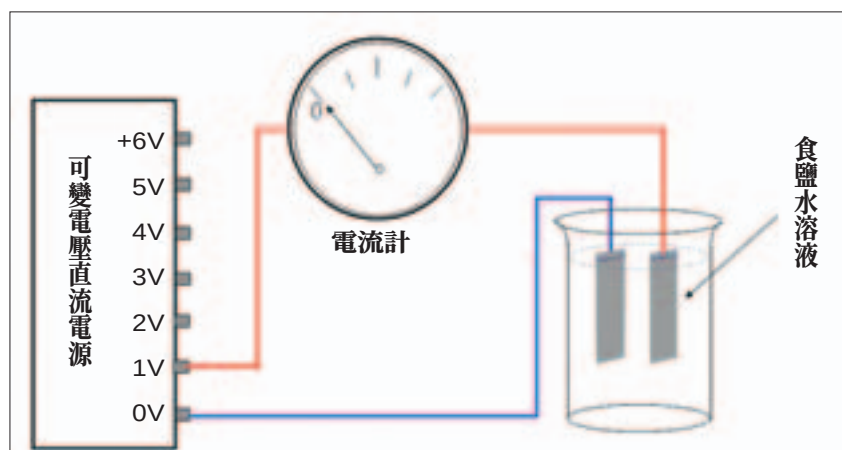
電解的反應是必要的

這種觀點指出了電路中間的那杯電解質溶液不但是一個電阻，還必須是一個能產生電化學反應的電解槽。原來阿瑞尼斯的兩個條件只定義了什麼是電解質，若要解釋外部電路上有持續的電流，就應該加入第三個條件：其溶液必須能產生電化學反應。

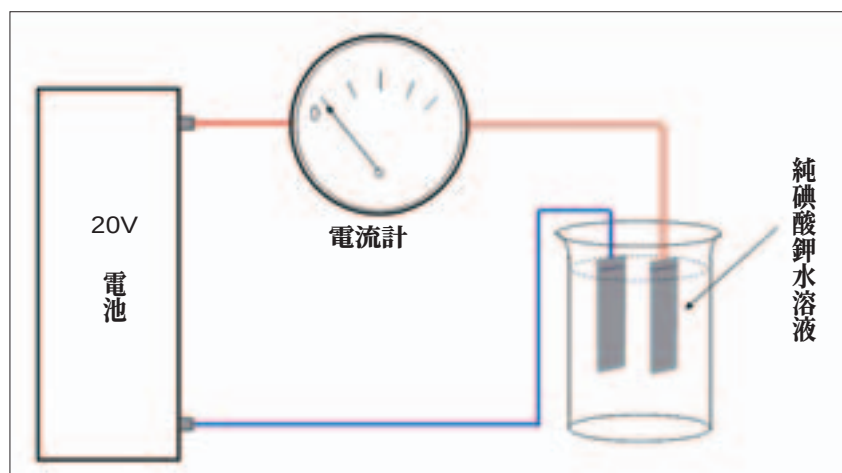
如何證明第三個條件是必須的呢？我們可以做兩種實驗以證明雖然溶質溶於水，在水中也解離，但是在有電壓差的情況下，外部電路上仍可

能沒有電流，即俗稱的不導電。

第一種實驗的電解質溶液是食鹽水溶液。若外加電壓差是6伏特，當然在電路上串聯的電流計會指出電路上有電流，一如前述，這時若把電壓差逐漸降低，氣泡產生速率會減緩，電流計讀數也會隨著直線下降，這直線的斜率就是該溶液的電導值。若把電壓差降至某一特定電壓之下，通常是1~2伏特左右，雖然溶液裡的兩個電極之間有電壓差，但是電流計卻測不出電路上有任何電流，因為這時所提供的電壓差低於電解質反應所需的電壓差，溶液裡沒有電化學反應發



差雖然是食鹽水溶液，若調低所供應的電壓差，這時因所提供的電壓差不足以產生電解反應，所以電路上沒有電流，電流計的指針顯示是0，電解質溶液像是個絕緣體。



碘酸鉀是強電解質，在水裡完全解離，但是在純碘酸鉀水溶液的情況下，雖然電池提供相當大的電壓差，可是因為溶液裡缺少電解反應所需的酸，所以不可能發生什麼電化學反應，電路上因此而沒有電流。

生。雖然是電解質溶液，這時仍然無法導通電流。

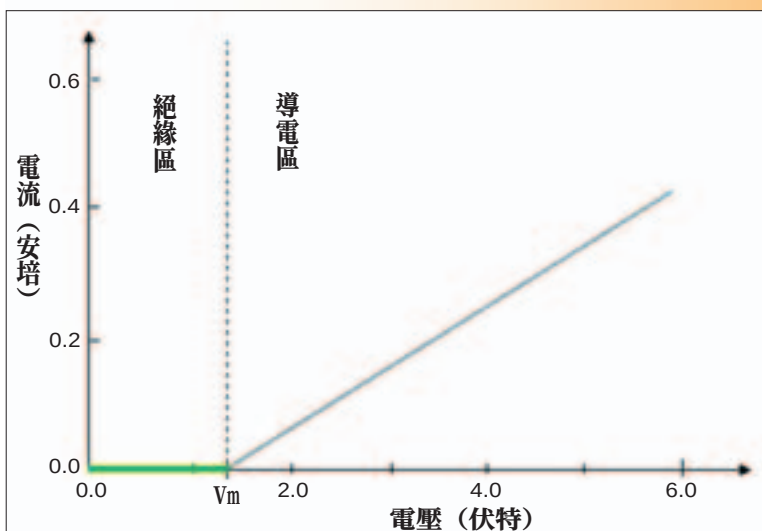
第二種實驗的電解質溶液採用碘酸鉀水溶液。我們知道如果要使這溶液發生電解反應，就它的總化學反應所需的物質來說，溶液裡還需要一些提供氫離子的酸。若在缺少氫離子的情況下，即使把外加電壓差提高至20伏特，溶液裡也看不到有什麼電化學反應發生。沒有反應，溶液裡就不需要用掉或產生電子，電流計讀數就會保持在0。

在實際操作此實驗時，因為水通常會吸收一些空氣裡的二氧化碳而稍微呈酸性（pH值大約在6左右），加上水本身會有微量的解離，所以在此實驗開始的一段時間（約半個小時）裡，在光亮的鉑陰極表面會看到黑色的碘出現，而在陽極會有一小點氣泡產生。再接下來的一、兩天裡，因為氫離子濃度變得非常低，電解槽內就不再有動靜了。

一旦在此溶液裡加入少量的酸，電化學反應立即發生，電流計指針立刻偏轉。等到氫離子逐漸耗去，電流計讀數也逐漸變小，以至於0。這就證明了氫離子在這個電化學反應裡的必要性，也證明了在這種電壓差太小時，純碘酸鉀溶液無法導通電流。

就電化學反應中物質的數目來說，在碘酸鉀溶液的例子裡，4個碘酸根需要和4個氫離子反應，以產生2個碘分子、2個水分子和5個氧分子，可見，雖然碘酸鉀是強電解質，這個溶液裡缺少氫離子就不可能發生反應。這樣的電解質溶液還是像一個絕緣體，並無法導通電流。

由以上兩種實驗的結果，可見在前述驗證水溶液電導的示範實驗裡，溶液能不能導通電流，不僅與溶液中是否含有電解質有關，還要看電極



一般水溶液電解系統的電壓與電流的關係圖 電壓在0到 V_m 之間的綠色區域，因為電壓差不足，不能引起電化學反應，使得電路上的電流保持在0。因此，在這個電壓區內電解槽對整個電路來說是一個斷路。

表面是否有產生電解反應的能力。

正確的說法

現在我們要認識：「電解質水溶液不一定能夠導通電流。」所謂「電解質溶液會導電」只是個過於簡單的說法。

其次，「溶液能導通電流的程度與溶液中的離子數目成正比」這句話並不完整。比較完整的說法是：「只有能被電解的溶液才能夠導通電流，溶液能被電解時，其導通電流的程度與電解反應的速率成正比。」溶液要能夠被電解，有兩個必要的條件：外部所提供的電壓差夠高，以及內部有足夠的電化學反應物質。另外，電解反應受控於外加電壓差及參與反應的各種物質的濃度，而反應速率與濃度是不是呈簡單正比，還需要另外一一驗證。

在比較專業的書裡，把前面討論的溶液導電現象叫做「電解導電」，這是一個極為明顯的事實，但在中學和大一的教科書裡一直沒有被明指出來。□

邱紀良
清華大學化學系