

中華民國第 51 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

佳作

040205

醇水之蒸

學校名稱：國立武陵高級中學

作者： 高二 鍾明澤 高二 劉家佑 高二 施俊宇	指導老師： 林勝立
-----------------------------------	--------------

關鍵詞：拉午耳定律、分壓、醇類性質

摘要

在實驗中，我們將探討拉午耳定律的偏差現象，測定混合液體的蒸氣壓、混合後的反應熱以及一系列的醇類之間關係，再比較不同種類的溶液性質。藉由實驗結果試著解釋為何蒸氣壓為正偏差的酒精溶液，混合後體積會減少以及為放熱反應。

我們也將測量數種物質，包括有、無揮發性的物質，固定濃度的混合液體，改變其溫度，觀察蒸氣壓，分析其中的關係，並藉由數據推出關係式，並試著預測其沸點。

最後，我們在實驗中發現，不同濃度的酒精與水混合液中，在特定濃度時會有混濁現象，我們去模擬內部結構，探討混濁形成的原因，藉由巨觀的現象去了解微觀的實際情形，使我們有更多討論的空間。

壹、 研究動機

在選修化學(上)的第三章 物質的三態變化與溶液的性質中，將談論到液體蒸氣壓，其中一定會涉及「拉午耳定律」，其中在非理想狀態下會產生正、負偏差的現象。但是否正偏差的就一定會吸熱，體積一定會變大呢？而其中影響的引力又有哪些呢？而又有哪一些液體在互混時，體積、蒸氣壓會產生劇烈的變化呢？有很多個為什麼等著我們去探索，去為它找出最合理的解釋。

※文獻記載：拉午耳定律

$$P = X_A P_A + X_B P_B \quad P \text{ 表總壓}$$

X_A 、 X_B 表二成分溶液組成之莫耳分率

P_A 、 P_B 表組成成分的純物質狀態之蒸氣壓

兩種具揮發性的純物質互相混合成為理想溶液時，溶液的蒸氣壓跟兩純物質蒸氣壓的莫耳分率成正比。

因為其各分子間的引力是相同的，每一種液態分子，其跑出氣體的傾向，只決定於它的相對數目。

拉午耳定律的應用：

純溶劑 A 和純溶劑 B 混合：

A-B 間引力小於 A-A 或 B-B 間之引力，混合體積[大於]成份體積和，並且它的混合是吸熱反應，其蒸氣壓對拉午耳定律呈[正偏差]。

A-B 間引力大於 A-A 或 B-B 間之引力，混合體積[小於]成份體積和，並且它的混合是放熱反應，其蒸氣壓對拉午耳定律呈[負偏差]。

貳、 研究目的

- 一、 驗證拉午耳定律蒸氣壓正、負偏差現象，與體積增減和吸、放熱的實際關係。
- 二、 同濃度的溶液在不同溫度下的飽和蒸汽壓的規律探討。
- 三、 討論及推測造成混濁的原因及情況。
- 四、 綜合以上討論，再試著對醇類不符合拉午耳定律處加以解釋。

參、 研究設備器材

一、 器材：

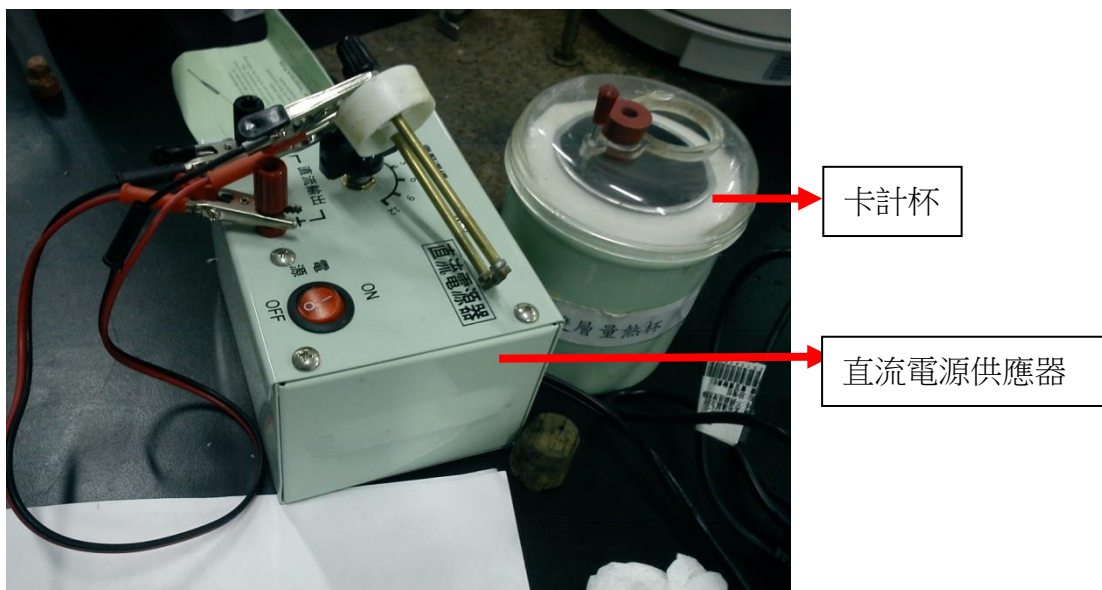
試管	試管塞	鐵架	燒杯	鱷魚夾
滴管	滴定管	量筒	試管刷	比色管
錐形瓶	氣閥	鐵夾	注入器	

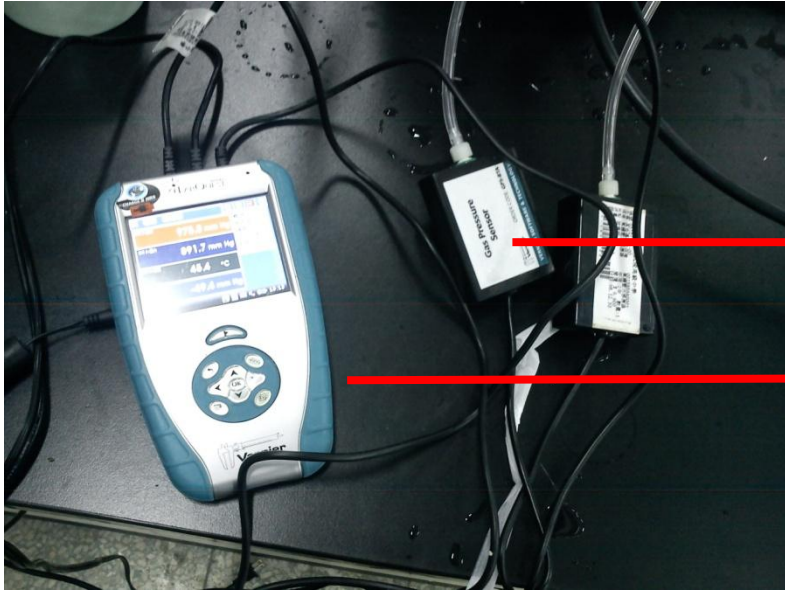
二、 設備：

水浴鍋	烘箱	分光光度計	直流電源供應器
溫度探測針	數據擷取機	卡計杯	氣體壓力感應器
離心機			

三、 藥品：

蒸餾水	甲醇	乙醇	異丙醇	正庚烷
丙酮	正己烷	乙酸	環己烯	葡萄糖
正丙醇	氯仿			





氣體壓力感應器

主機(數據擷取機)



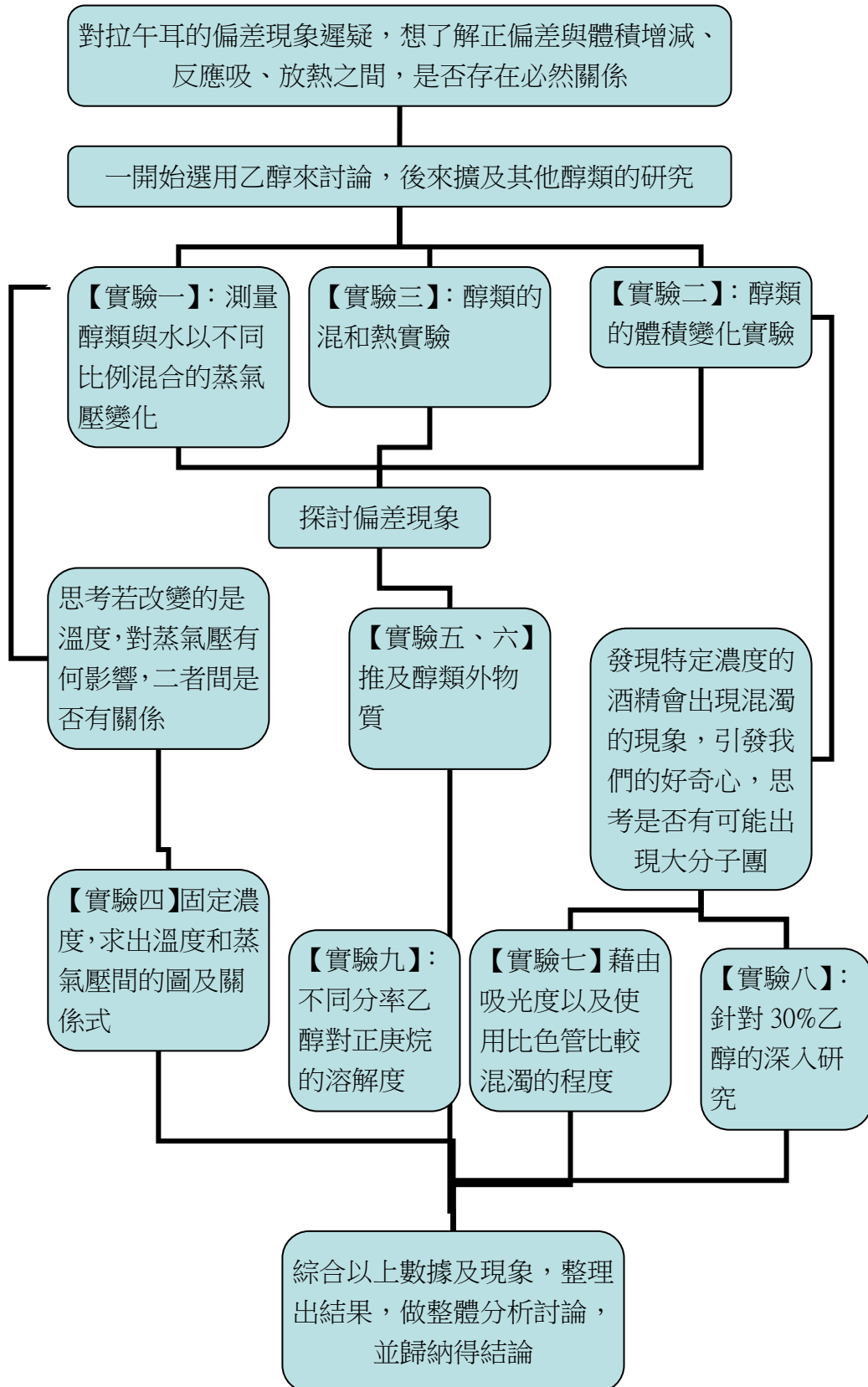
注射器

氣閥

水浴鍋

肆、 研究方法步驟

【思考及實驗流程】



【實驗一】：測量醇類與水以不同比例混合的蒸氣壓變化及探討偏差

一、 實驗步驟：

- (一) 取兩個乾燥錐形瓶，將橡皮塞轉入瓶口使氣體不致外漏，並關閉氣閥。
- (二) 將錐形瓶置入恆溫水浴鍋內，並用鐵夾固定，使每次浸入的高度相同。
- (三) 用注入器吸取定量 2ml 的混合液體並裝置於氣閥上。
- (四) 等至壓力穩定後，打開氣閥，將混合液體打入，並迅速關閉氣閥。
- (五) 氣壓差值即為混合液體的蒸氣壓。

※酒精與水以不同體積混合換算成莫耳分率(M 代表濃度，如 90%為 90ml 酒精與 10ml 水混合)

$$\text{莫耳分率} = \frac{95 \times M \times 0.7946 \times 18}{((10000 - 95 \times M) \times 46.02 + 95 \times M \times 0.7946 \times 18)}$$

※甲醇與水以不同體積混合換算成莫耳分率(M 代表濃度，如 90%為 90ml 酒精與 10ml 水混合)

$$\text{莫耳分率} = \frac{M \times 0.783}{32.04 \times \left(\frac{M \times 0.783}{32.04} + \frac{100 - M}{18} \right)}$$

【實驗二】：醇類的體積變化實驗

一、 實驗步驟

- (一) 將 A ml 的乙醇加入滴定管中，紀錄此時的刻度 n
- (二) 取(40-A)ml 的水加至滴定管，上下搖晃使之充分混合
- (三) 靜置一段時間，在記錄此時刻度 m
- (四) 將其區分為不同比例，但原體積總和為 40ml，如表一

乙 醇	4	8	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	36
水	36	32	28	26	24	22	20	18	16	14	12	10	8	4

表一 (單位為 ml)

二、 數據計算

- (一) 體積減少量： $d = |n - m| - (40 - A)$

- (二) 體積減少率： $= \frac{d}{40}$

【實驗三】：醇類的混和熱實驗

一、 實驗步驟：

- (一) 利用水計算加熱器功率 W 及瓶子的熱容量 C
- (二) 將水或乙醇加入絕熱瓶中，測量其溫度 T1 並記錄
- (三) 將另外一瓶乙醇或水倒入瓶中(混和前乙醇和水的體積合為 100ml)，攪拌後測量其溫度 T2 並記錄
- (四) 將加熱器放入瓶中，測量系統溫度 T3，然後打開加熱器加熱 t 秒，達熱平衡後測量其溫度 T4 並記錄
- (五) 測量水和乙醇混合液的重量 m

二、 實驗計算

(一) W 和 C：取 50ml 和 100ml 測量加熱時間及上升溫度做聯立可求得

(二) 反應熱：
$$H = \frac{W \times t \times (T1 - T2)}{(T3 - T4)}$$

【實驗四】：醇類在同濃度下，蒸氣壓與溫度關係

一、 實驗步驟：

- (一) 取乾燥的錐形瓶，將橡皮塞轉入瓶口使氣體不致外漏，並關閉氣閥。
- (二) 在室溫 T1°C 下，先測取其蒸氣壓 P1。
- (三) 用注入器吸取固定 2ml 的混合液體並裝置於氣閥上。
- (四) 等至壓力穩定後，打開氣閥，將混合液體打入，並迅速關閉氣閥。
- (五) 將錐形瓶置入水浴鍋定溫在 T2 下，測量其蒸氣壓 P2
- (六) 改變溫度後重覆以上步驟

二、 實驗計算：

(一) 在 T2 下混和溶液蒸氣壓 $= P2 - \frac{P1 \times (T2 + 273)}{(T1 + 273)}$

【實驗五】：不同溶液互混，體積變化

一、 實驗步驟

- (一) 將 20 ml 的甲溶液加入滴定管中，紀錄此時的刻度 n
- (二) 取 20ml 的乙溶液加至滴定管，上下搖晃使之充分混合
- (三) 靜置一段時間，在記錄此時刻度 m

二、 數據計算

(一) 體積減少量： $d = |n - m| - 20$

(二) 體積減少率= $\frac{d}{40}$

【實驗六】：不同溶質蒸氣壓曲線比較

- 一、 實驗步驟
 同【實驗四】
- 二、 數據計算
 同【實驗四】

【實驗七】：不同濃度乙醇的混濁度

- 一、 實驗步驟
 - (一) 配置 10%~100%乙醇，將之並排比較。
 - (二) 用分光光度計測在 500nm 下的吸光度(定純水為 0)

【實驗八】：針對 30%乙醇的深入研究

- 一、 實驗步驟：
 - (一) 將 70ml 的蒸餾水緩緩加入 30ml 的乙醇中，並觀察其變化
 - (二) 將 30ml 的蒸餾水緩緩加入 70ml 的乙醇中，並觀察其變化

【實驗九】：不同分率乙醇對正庚烷的溶解度

- 一、 實驗步驟：
 - (一) 配置不同濃度乙醇水溶液 40 毫升，倒入 10 毫升的正庚烷。
 - (二) 攪拌後靜置並計算正庚烷之減少量

伍、 研究實驗數據

【實驗一】：測量醇類與水以不同比例混合的蒸氣壓變化及探討偏差

一、 乙醇：

以下為 25°C (圖 1) 和 30°C (圖 2) 的蒸氣壓與莫耳分率作圖

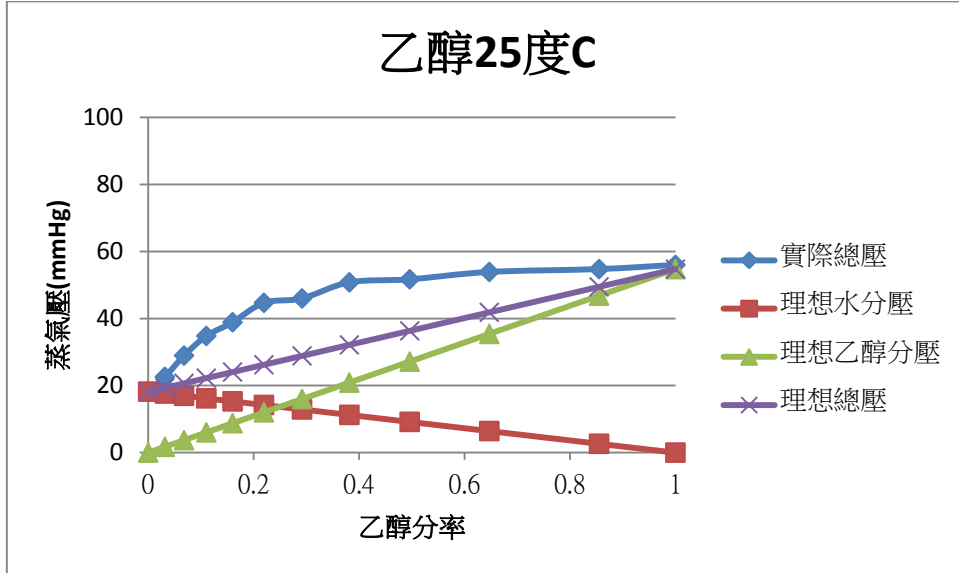


圖 1

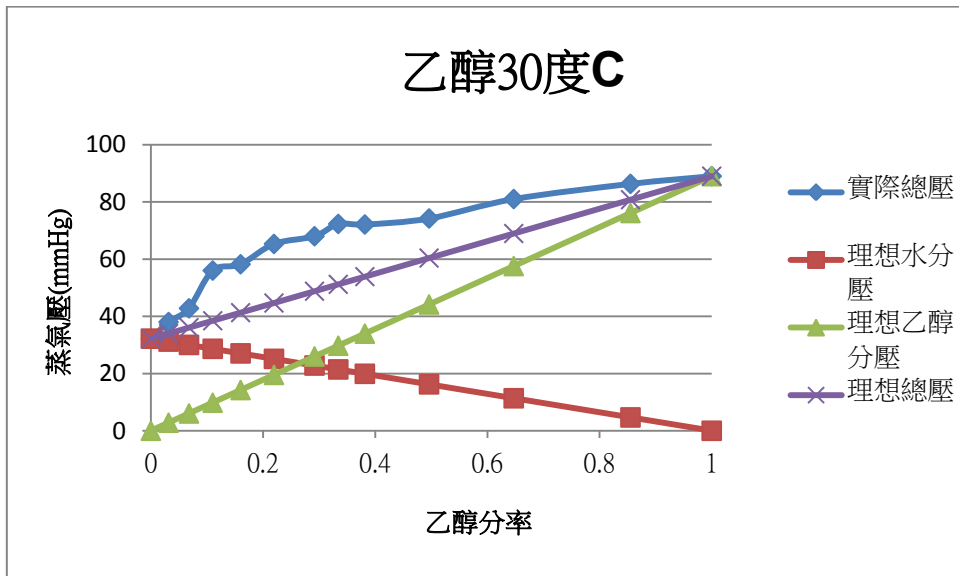


圖 2

二、 甲醇

以下為甲醇 40°C (圖 3) 和 30°C (圖 4) 的蒸氣壓與莫耳分率作圖

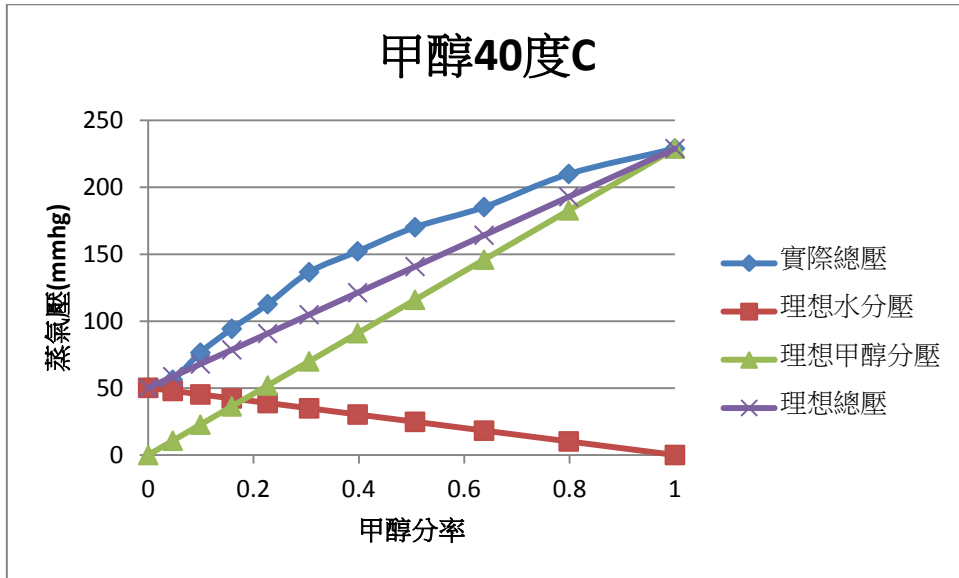


圖 3

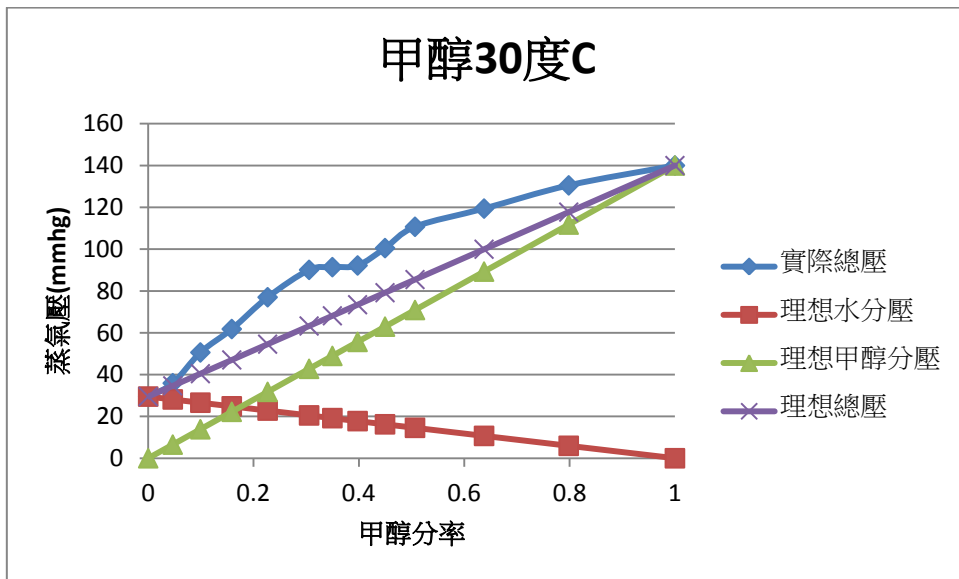


圖 4

三、 異丙醇

以下為異丙醇 30°C (圖 5) 的蒸氣壓與莫耳分率作圖

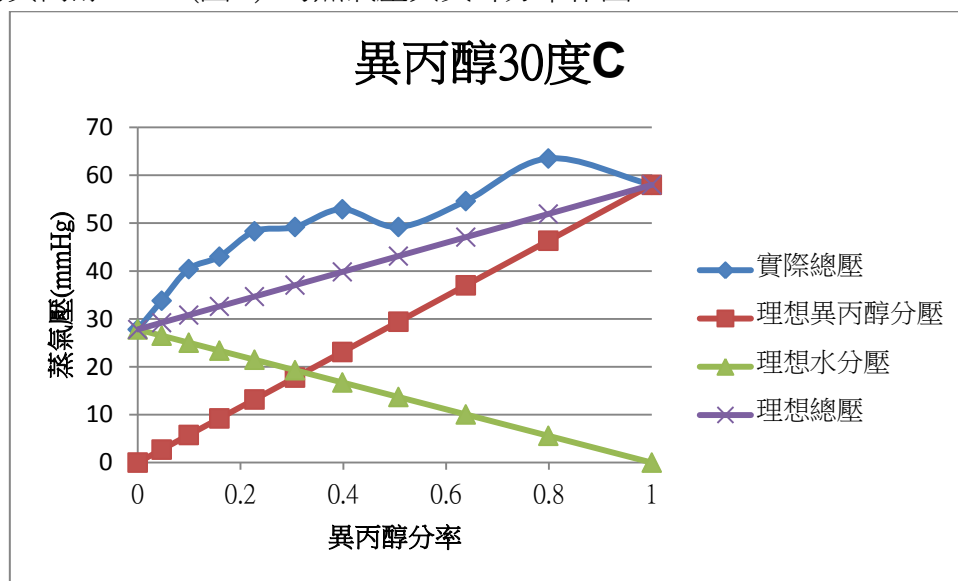


圖 5

四、 對照組：丙酮與氯仿混合溶液

以下為丙酮與氯仿混合溶液 30°C (圖 6) 的蒸氣壓與莫耳分率作圖

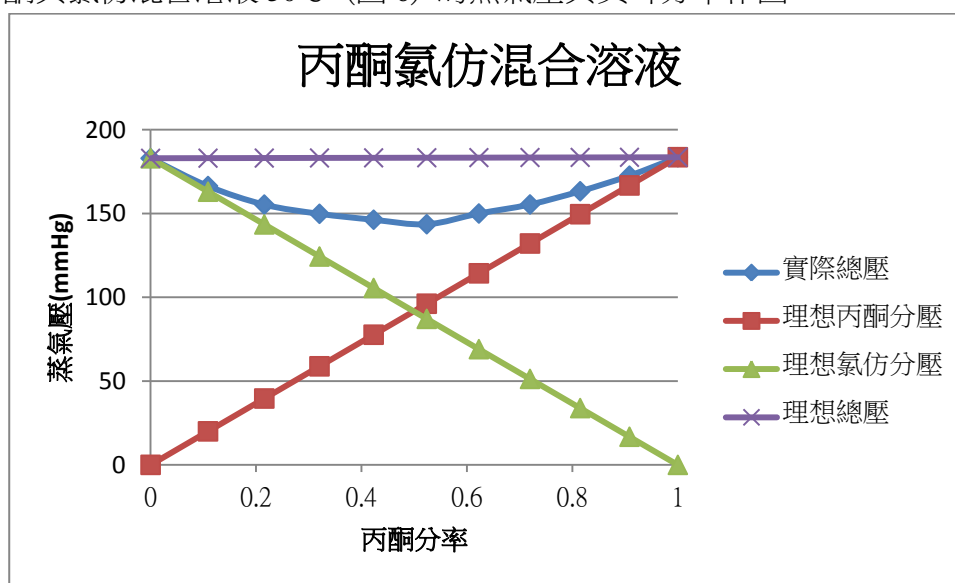


圖 6

五、 實驗討論

(一) 以上醇類蒸氣壓皆為正偏差

(二) 醇類在對水莫耳分率較小時，斜率變化幅度較大。

【實驗二】：醇類的體積變化實驗

一、 甲醇 (圖 7) :

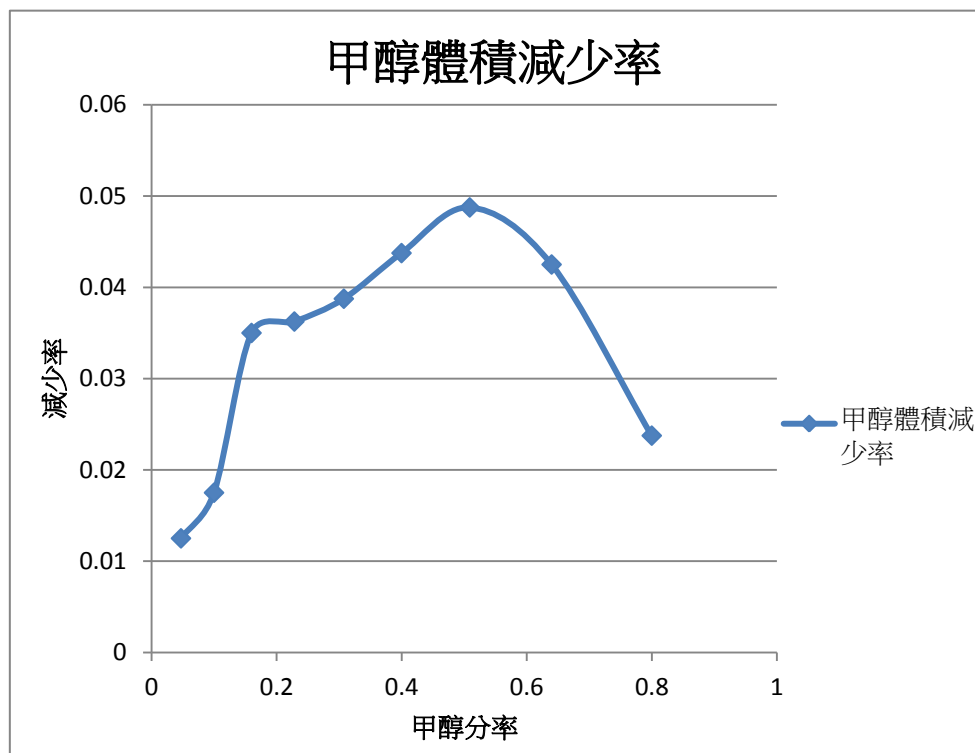


圖 7

二、 乙醇 (圖 8) :

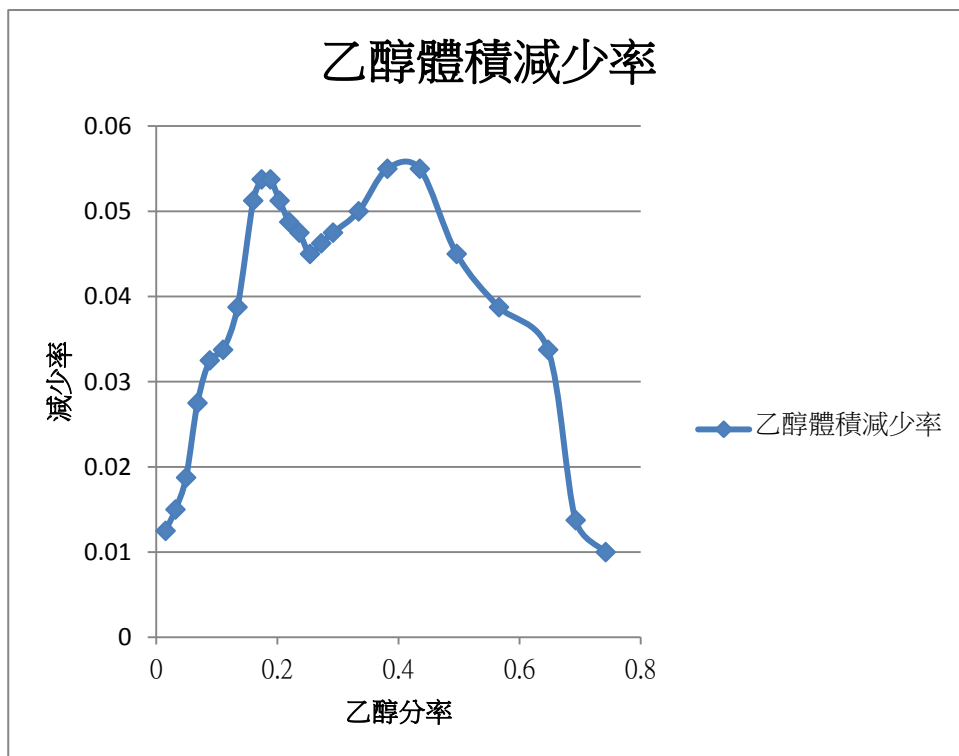


圖 8

三、 異丙醇 (圖 9)：

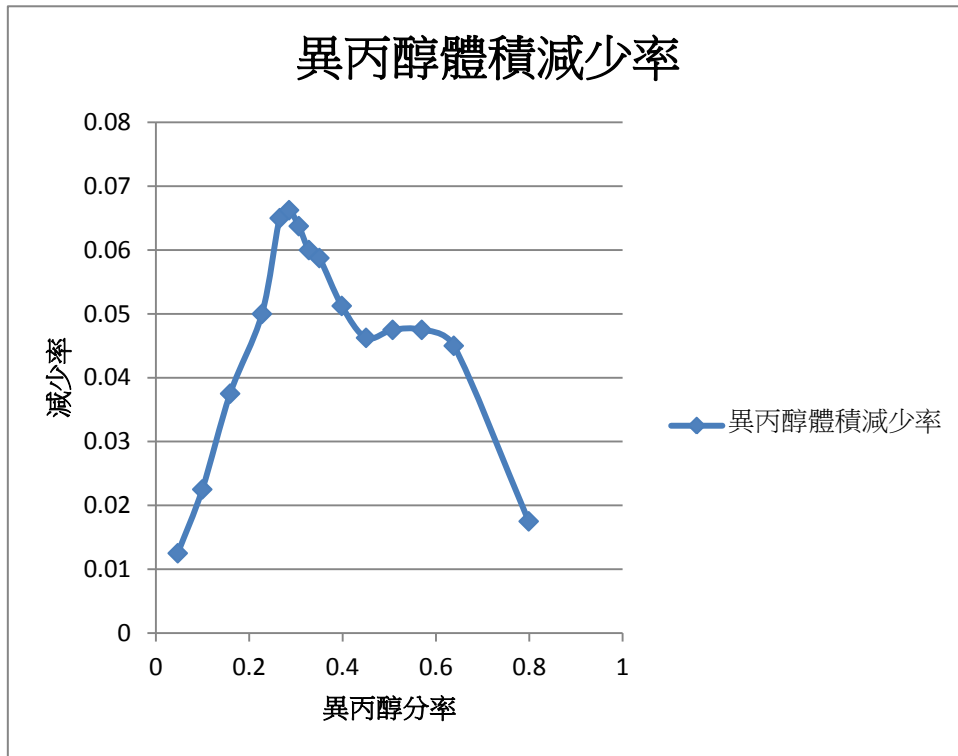


圖 9

四、 甲醇、乙醇、異丙醇的疊圖 (圖 10)：

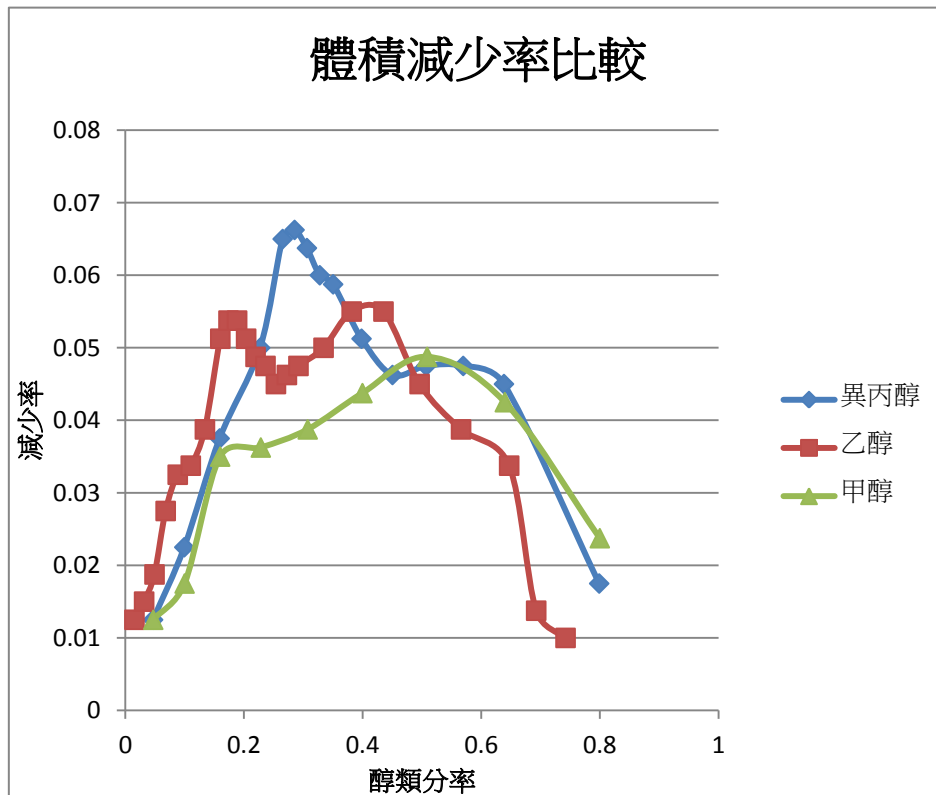


圖 10

五、 實驗討論

- (一) 以上醇類和水混合後體積皆為減少。
- (二) 乙醇有兩個極大值，一個極大值在分率 0.5 的地方，另一個在小於 0.5 之處。

【實驗三】：醇類的混和熱實驗

一、 甲醇 (圖 11)：

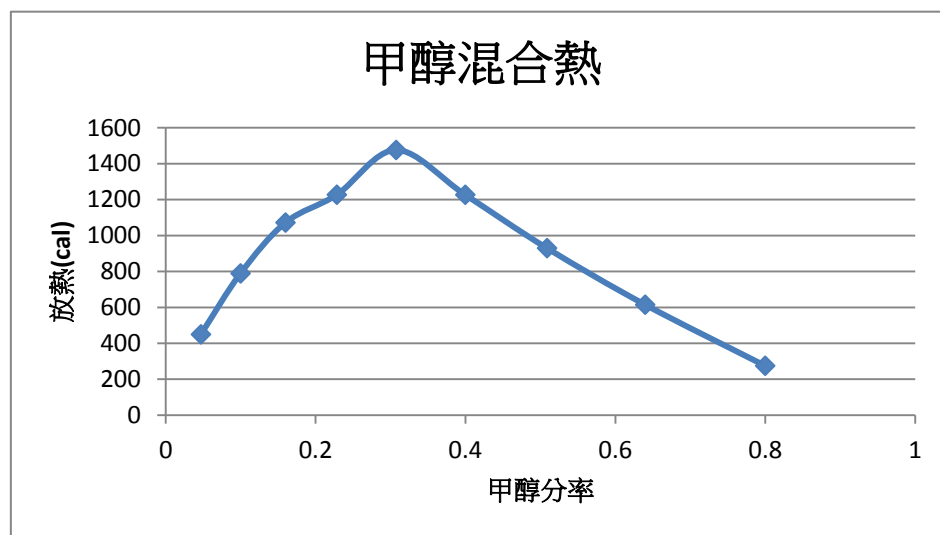


圖 11

二、 乙醇 (圖 12)：

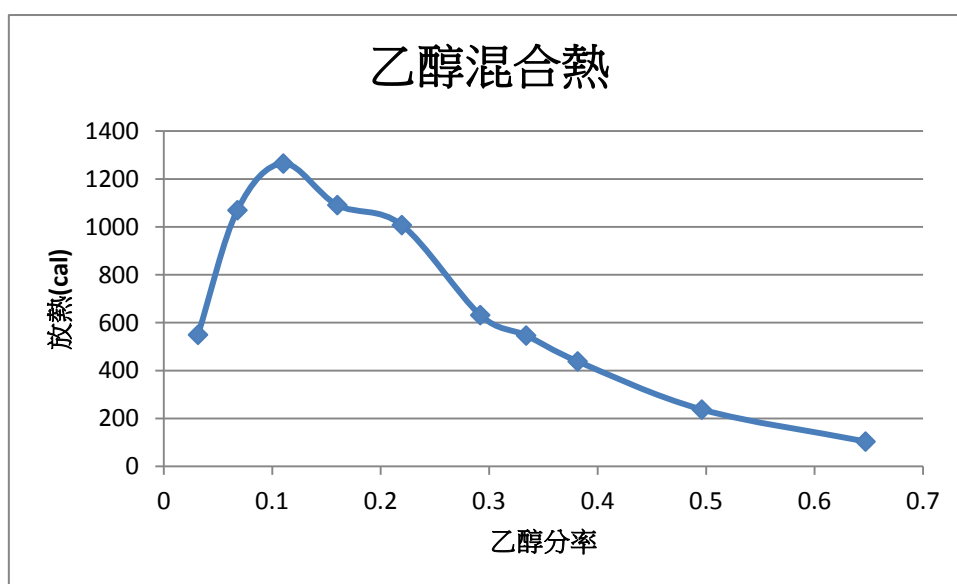


圖 12

三、 實驗討論

- (一) 甲醇約在對水體積 1:1 時(莫耳分率 0.307 時)，放熱最多。
- (二) 乙醇在分率 0.11 附近達至最大值。

【實驗四】：醇類在同濃度下，蒸氣壓與溫度關係

一、 甲醇變溫 (圖 13)：

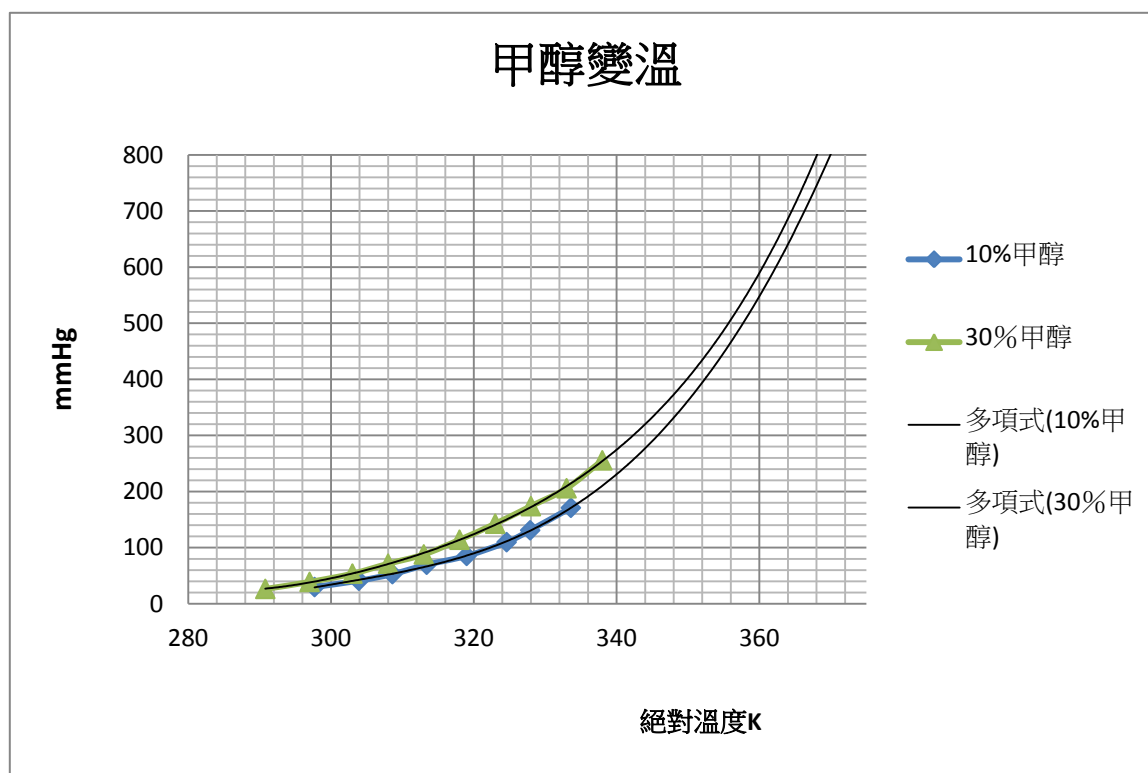


圖 13

二、 乙醇變溫 (圖 14) :

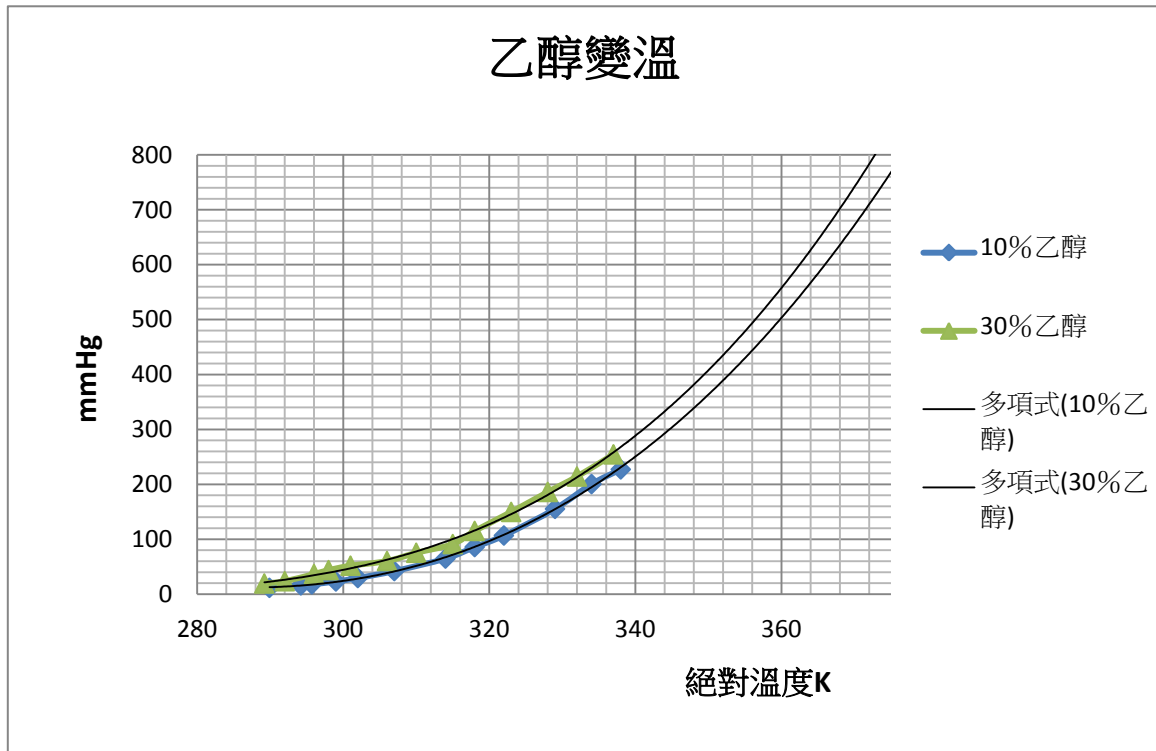


圖 14

三、 實驗討論

- (一) 隨著醇類濃度增加，趨勢線向上偏移
- (二) 以高次多項式模擬作圖並外推，當醇類濃度增加，及上升速率減少。且在一大氣壓時，模擬出的沸點值小於水的值(100 度 C)

【實驗五】：不同溶液互混，體積變化

一、 數據 (表二)：

甲溶液	乙溶液	增減	減少量 (ml)
丙酮	甲醇	減少	0.3
丙酮	乙醇	減少	0.15
丙酮	異丙醇	不變	0
丙酮	正丙醇	減少	0.32
水	正丙醇	減少	0.92
水	異丙醇	減少	1.8
水	乙醇	減少	1.75
水	甲醇	減少	1.55
水	環己烯	不互溶	0
水	乙酸	減少	1.8
異丙醇	乙醇	減少	0.15
異丙醇	甲醇	減少	0.25
異丙醇	正己烷	減少	0.5
異丙醇	正丙醇	減少	0.45
乙醇	環己烯	減少	0.55
乙醇	乙酸	減少	0.65

表二

二、 實驗討論

- (一) 以上各組體積均無曾加者，包含拉午耳負偏差、體積應增加者。
- (二) 以水和醇類之間的減少幅度最多，達 1.5 ml 以上。
- (三) 由於有些減少的量不多，不排除是些微誤差導致看不見體積增加。可確定的無體積增加大者。
- (四) 以水為溶劑的體積減少，除不互溶之外，相對於其他溶劑有很大的減少量。

【實驗六】：不同溶質蒸氣壓曲線比較

一、 實驗數據：

以下包含 0.5M、1M 的葡萄糖、酒精和水的蒸氣壓 (圖 15)

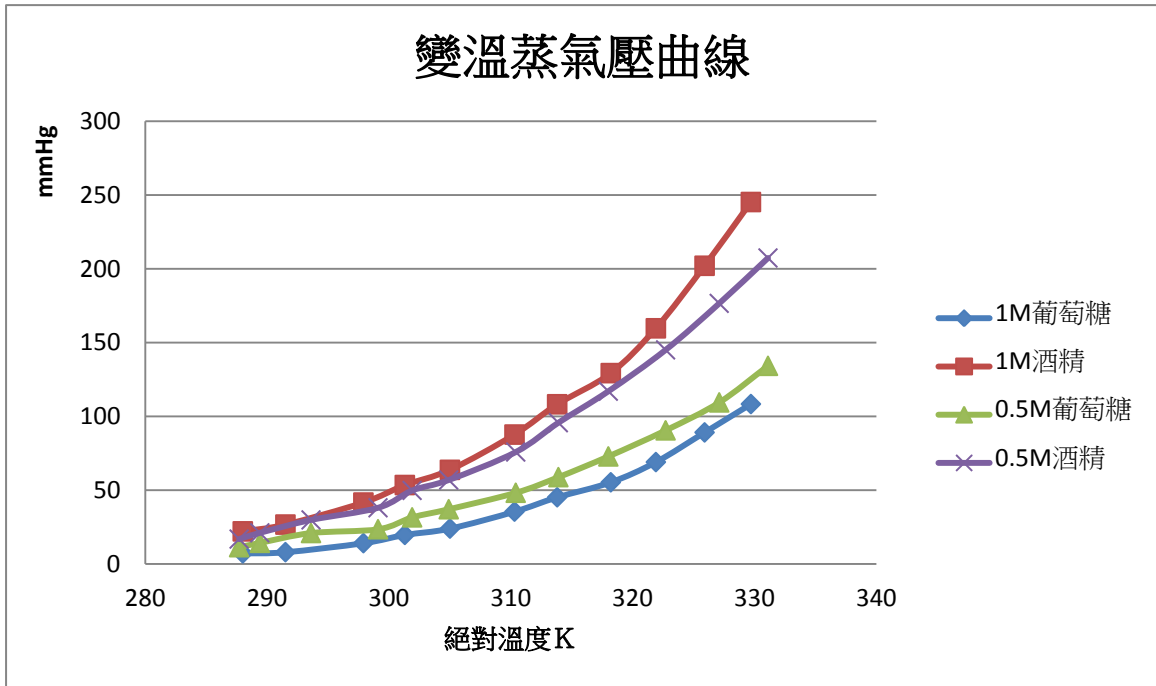


圖 15

二、 實驗討論

- (一) 隨著葡萄糖濃度增加，蒸氣壓曲線向下偏移，符合非揮發性溶質蒸氣壓趨勢。
- (二) 隨著酒精濃度增加，蒸氣壓曲線向上偏移，沸點也跟著下降
- (三) 我們將不同濃度的葡萄糖溶液以及水的蒸氣壓以多項式模擬作圖 (圖 16) 並外推至 1 大氣壓，其中以四次多項式最符合趨勢。數據如表三

(1M= 0.95238095m ， 0.75M= 0.72115385m ， 0.5M= 0.48543689m)

	實驗值	理論值	模擬值
0.5M	101.4	100.2	103.4
0.75M	101.7	100.3	104.6
1M	102.1	100.4	105.5
水	100.5	100	101.5

表三 (單位：°C)

※理論值：已知若溶質為非揮發性、非電解質的稀薄溶液，不論溶質為何，只要溶於一定量溶質之莫耳數相等，其沸點上升度數 (Tb)均相等，且與重量莫耳濃度 (m)成正比。

沸點上升公式為 $T_b = K_b \times m$ (K_b 為莫耳沸點上升常數，水為 $0.52^\circ\text{C}/m$)

- (四) 模擬值、理論值、實驗值與濃度皆有正比關係，但數值卻無法完全吻合，推測原因有下列幾項：

- (1) 實驗誤差或器材不準確，但已藉由多次實驗減少實驗誤差
- (2) 0.5M 以上已非稀薄溶液，故無法符合沸點上升公式之假設
- (3) 多項式模擬曲線無法完全表示蒸氣壓實際變化情況

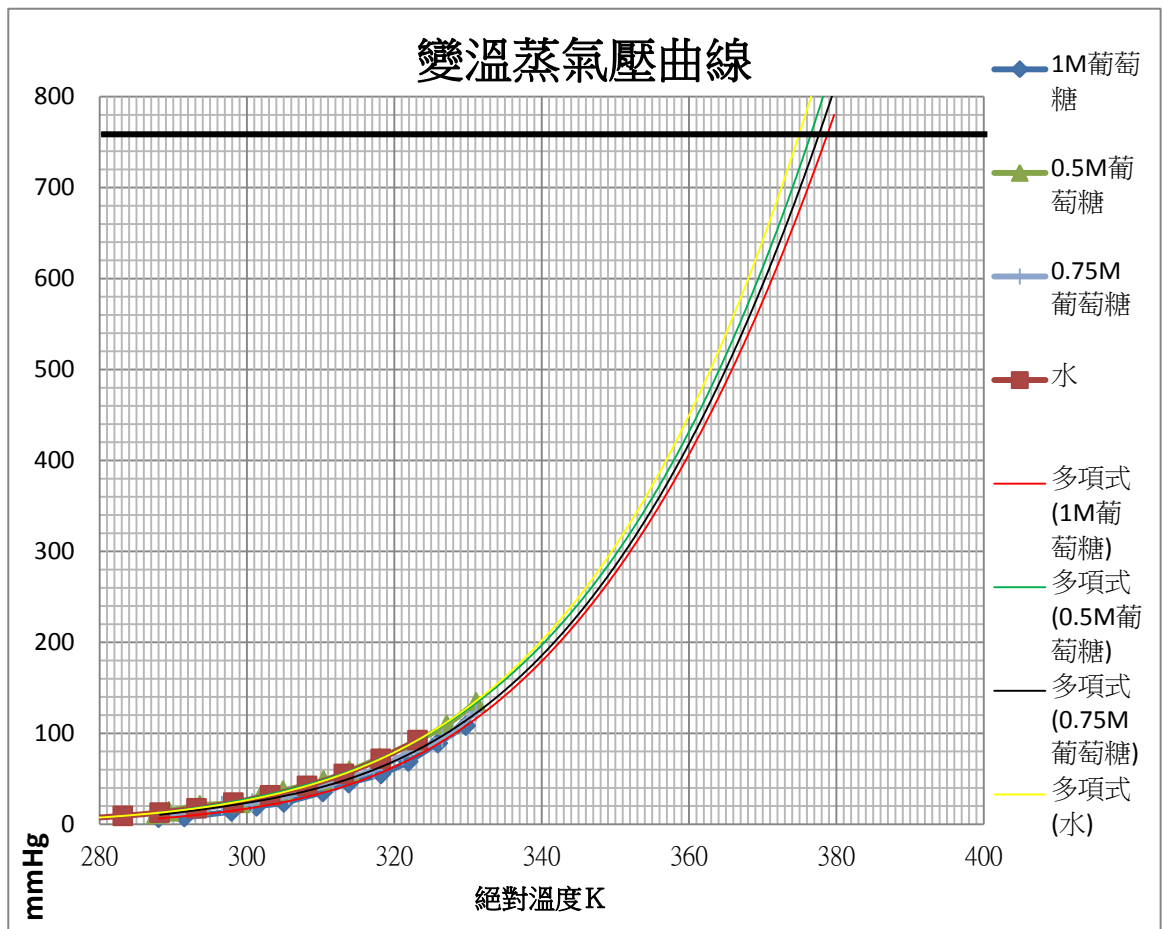


圖 16

【實驗七】不同濃度乙醇的混濁度

一、 實驗數據：如 (圖 17)

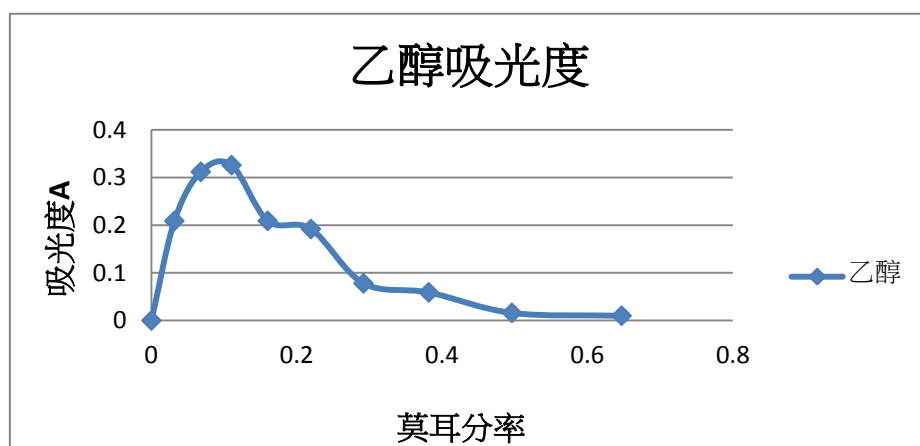


圖 17

(照片一) 由左至右為 10%~100%的乙醇(莫耳分率 0.031594~0.85518)



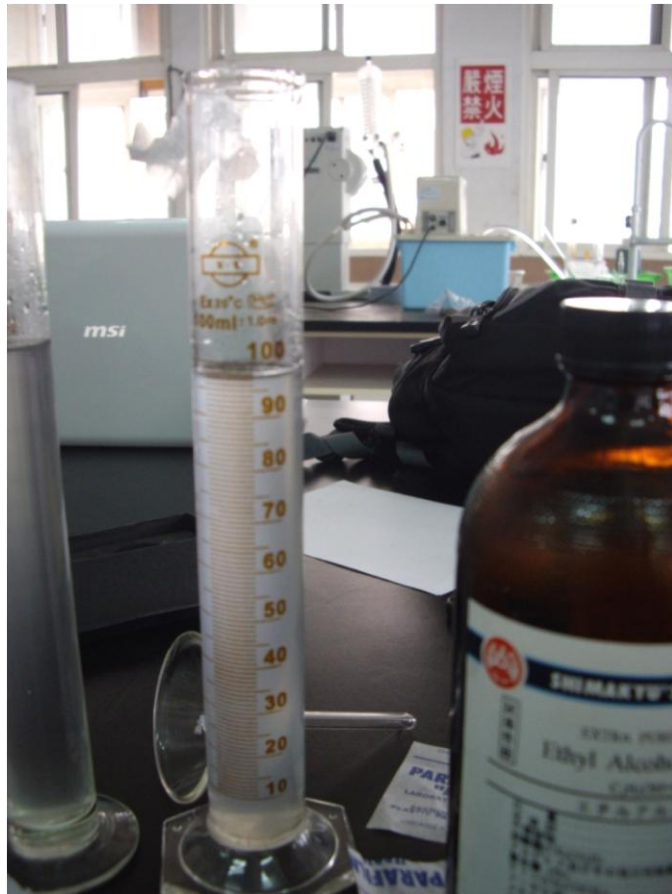
照片一

二、 實驗討論

- (一) 乙醇在分率 0.2 以下很明顯的混濁，約 30%時(分率 0.11)最明顯。
- (二) 在吸光度下亦證明分率 0.1 左右吸光度最大。

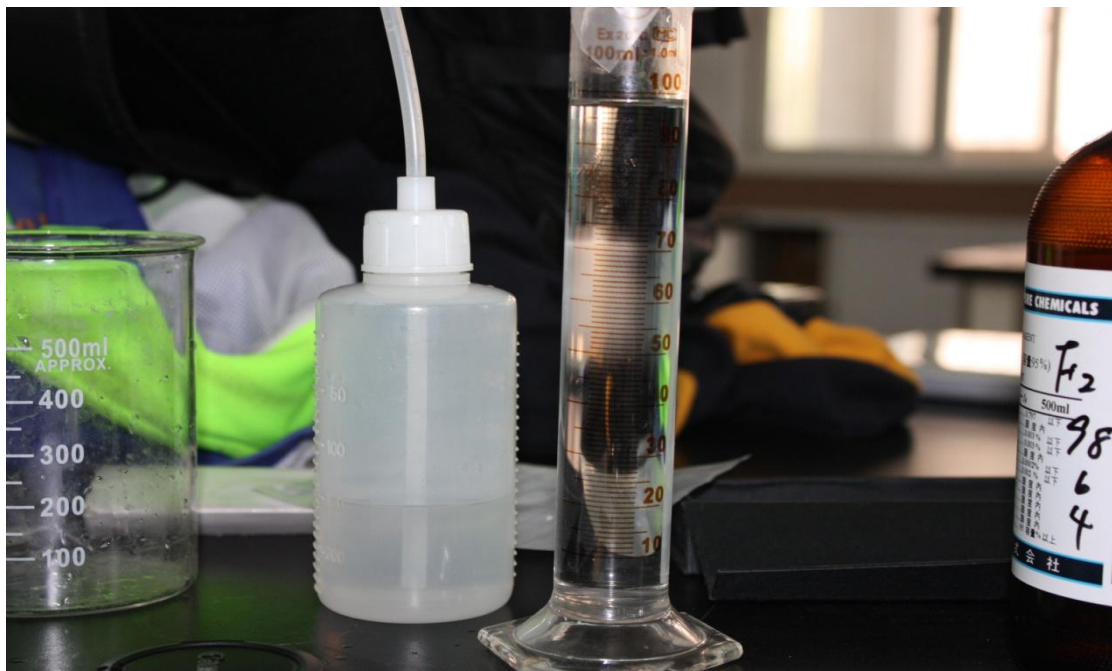
【實驗八】：針對 30%乙醇的深入研究

- 一、 將 70ml 的蒸餾水加到 30ml 的乙醇中，整個溶液馬上呈現混濁狀態。如照片二



照片二

二、將 30ml 的乙醇緩緩加到 70ml 的蒸餾水中(沿玻璃棒靠著杯壁加入)，會分三層，由上到下依序為乙醇、乙醇和水的溶液、水。如照片三

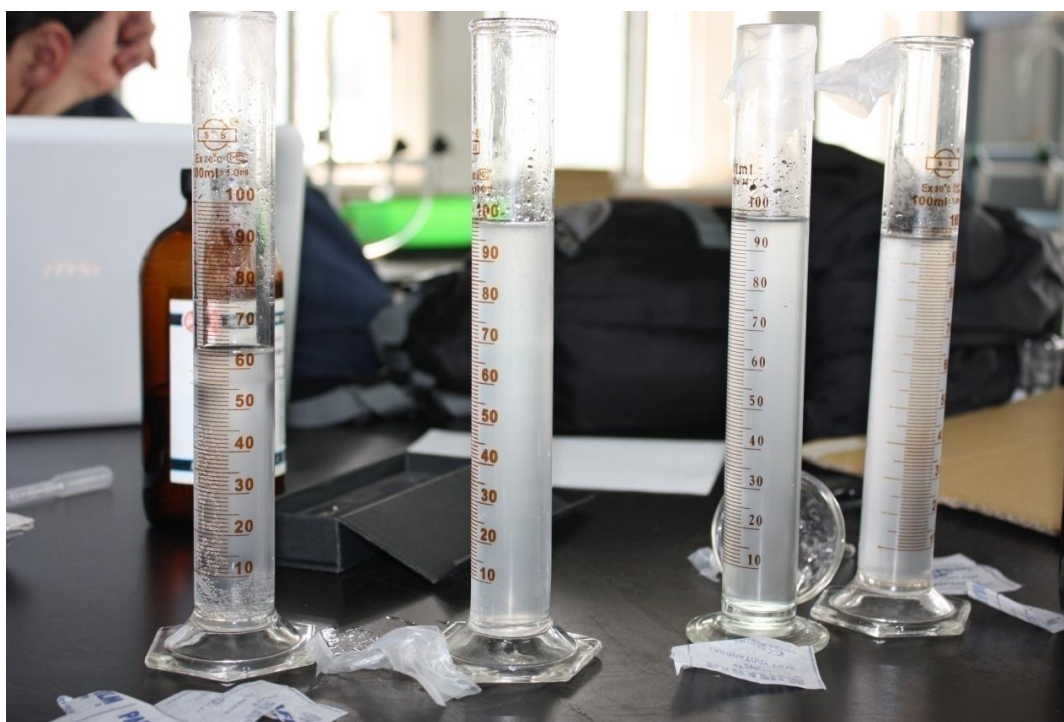


照片三

- 三、將 照片二 中的溶液拿去離心機離心15分鐘後，混濁程度大幅減少，幾乎呈現透明。
若不離心，混濁現象可持續數天。
- 四、將 照片三 的溶液靜置一段時間，中斷的混濁度會隨時間下降，如 照片四 左至右第三個，到最後會幾乎消失，但仍是分層狀態。(將之用玻棒攪拌後會呈現 照片二 的狀態，如照片五)

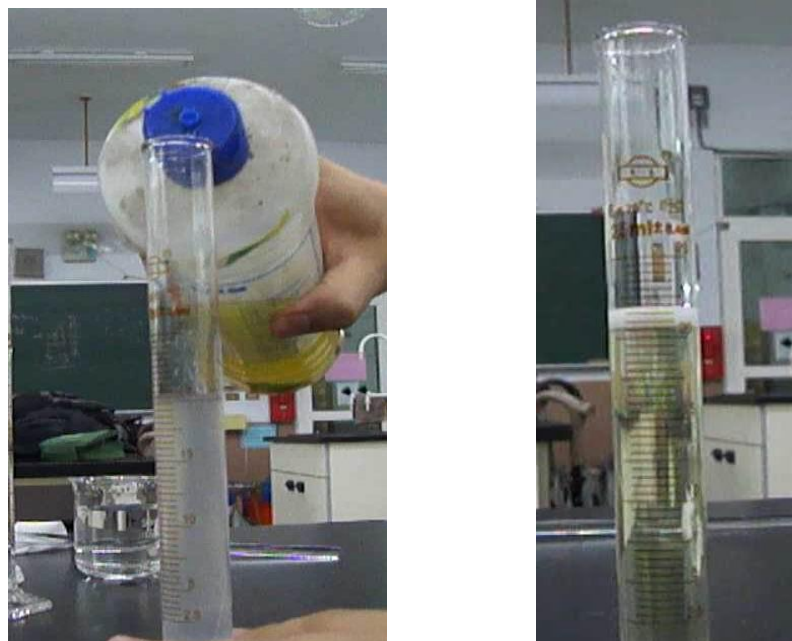


照片四



照片五

- 五、將離心前後的溶液拿去測蒸氣壓，發現離心後的蒸氣壓大於離心前，說明混合後較易揮發。
- 六、加熱 照片二 中的混濁溶液，發現於 65 度 C 附近時，混濁現象會消失，逐漸轉為澄清。
- 七、將 照片二 中的混濁溶液加入沙拉脫或 SDS(皆為界面活性劑)，均勻攪拌後會使溶液澄清，如照片六。



照片六

八、實驗討論

由圖可知以下幾點:

- (一) 由於水和乙醇發生混合，導致體積下降 1ml 左右。
- (二) 密度大小: 乙醇 < 乙醇和水的溶液 < 水。
- (三) 乙醇和水的溶液有阻隔上下水和乙醇繼續混合的效果。
- (四) 乙醇的範圍大約在 72 到 99ml 之間，所以大約有 3ml 的乙醇存在於混合溶液中，說明在乙醇較水少的情況下才會產生混濁。

【實驗九】：不同分率乙醇對正庚烷的溶解度

一、實驗數據：(圖 18)

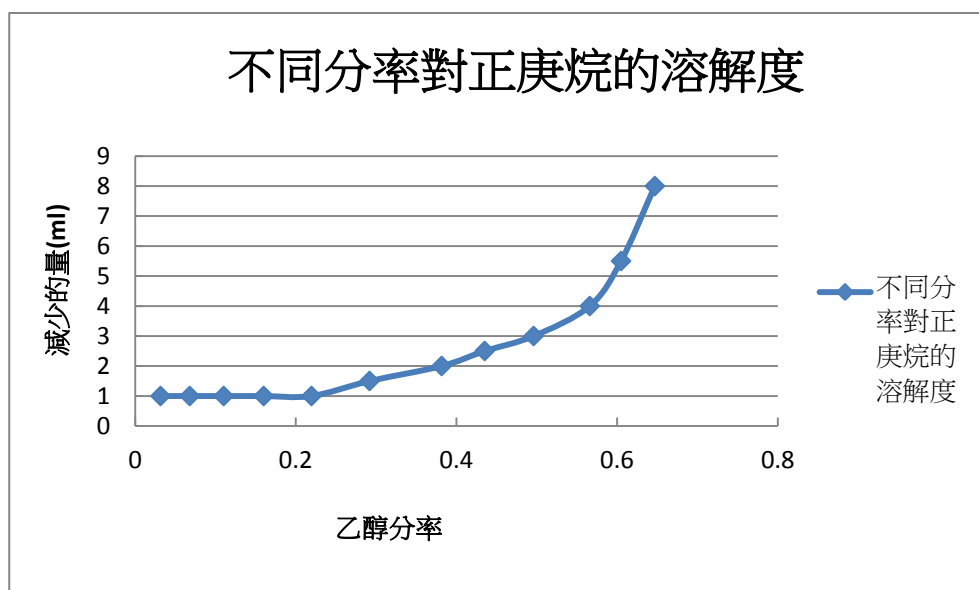


圖 18

二、實驗討論：

- (一) 在莫耳分率 0.2 之前，溶解量無明顯增加。
- (二) 在莫耳分率 0.5 之後，乙醇較多的情況之下，溶解量會隨濃度而大量增加。

陸、 討論

- 一、 以上【實驗一、二、三、七】注重不同濃度溶液與其溶液性質的比較。發現醇類的蒸氣壓皆屬於拉午耳的正偏差。根據高中教科書所寫，當 A 和 B 為正偏差，A 與 B 分子間的吸引力較原先 A-A,B-B 相同分子間的引力為小，A 或 B 分子自溶液跑出更容易，則 A 與 B 混合為吸熱反應，且體積應增加。但根據實驗結果，體積減少，且其混合為放熱反應，與理論不符。
- 二、 根據實【實驗二、三、七】中的乙醇在分率 0.1 附近會發生異常的上升，包括放熱反應、體積減少率、混濁度等，皆有此現象發生。
- 三、 在【實驗四、六】中，蒸氣壓變溫曲線隨著溫度升高，蒸氣壓的上升速率越快。於是我們想利用指數或多項式函數模擬作圖，以其趨勢線作圖外推計算溶液沸點在合理範圍內。但根據理想氣體公式 $PV=nRT \rightarrow$ 則 $P=\frac{nRT}{V}$ ，在實驗中體積固定，且 R 為定值，影響 P 的只有 n 和 T 了，其中 n 為氣態相的分子。由於分子脫離液相蒸發必須具備足夠的能量(分子速率)，因此 n 可視為在馬克士威-波茲曼分布 (如圖 19)中超越某低限能的分子數，在分布函數中，很明顯的 n 與 T 並非為多項式函數關係，所以氣壓 P 和 T 也不能簡單的只靠多項式模擬其函數關係。

$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

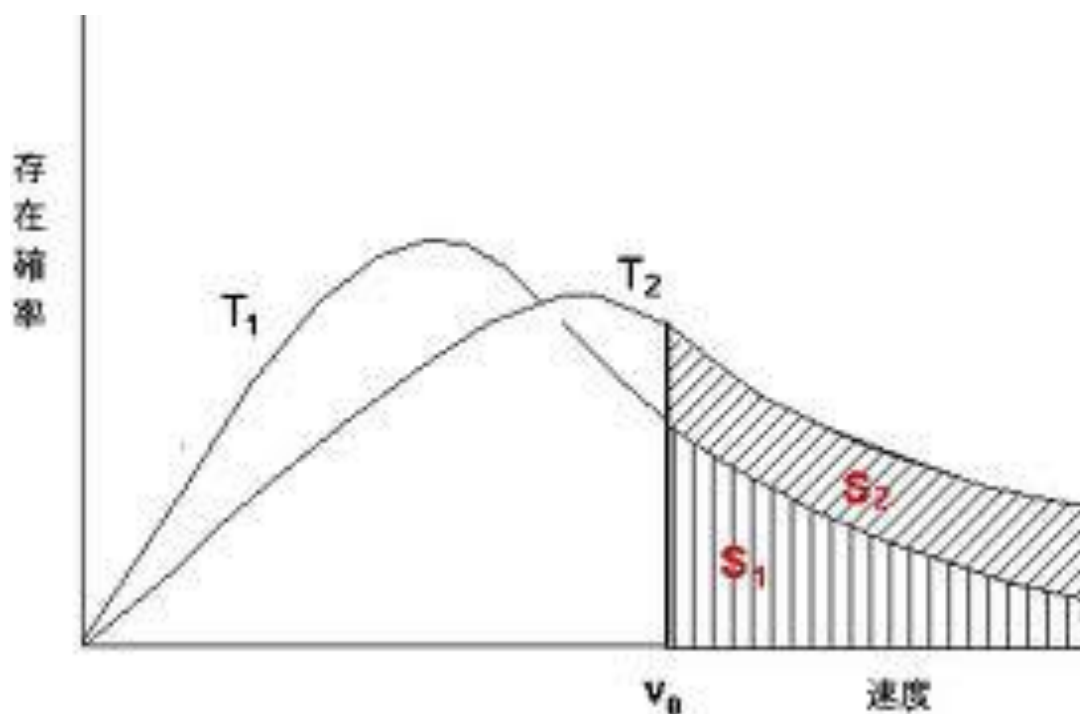


圖 19

- 四、 根據【實驗五】，純水中，水分子間會以氫鍵的方式互相吸引，會形成類似冰的網狀結構，當其他分子欲混入其中時會破壞其結構，進而造成混和體積的減少。也因此原因，水的體積減少量會大於其他溶劑。此外，我們推測當水在足夠高溫下，分子移動速度變大造成網狀結構消失時，混和體積減少會變得不明顯。

五、對於混濁的原因我們做以下的推論：乙醇在結構上可分為 -OH 端和碳端 (C₂H₅)。和水混合時會以 -OH 端以氫鍵的方式結合，而碳端則無法，以上的現象類似疏水(如圖 20)。此外，我們猜測當水多於乙醇時，乙醇分子會互相聚集並以碳鏈向內、-OH 基向外的方式形成分子團，外圍再包覆水分子，形成水團膠體造成溶液的混濁。而在乙醇較多的情況下，則此現象不會發生而為澄清。在【實驗八】中，我們有加入界面活性劑，發現混濁會變為澄清。因此推論，當形成分子團後，加入界面活性劑的話，界面活性劑的碳端(疏水端)會進入分子團內，類似於肥皂分子溶解油脂，會瓦解其原本結構，使分子團消失而澄清。

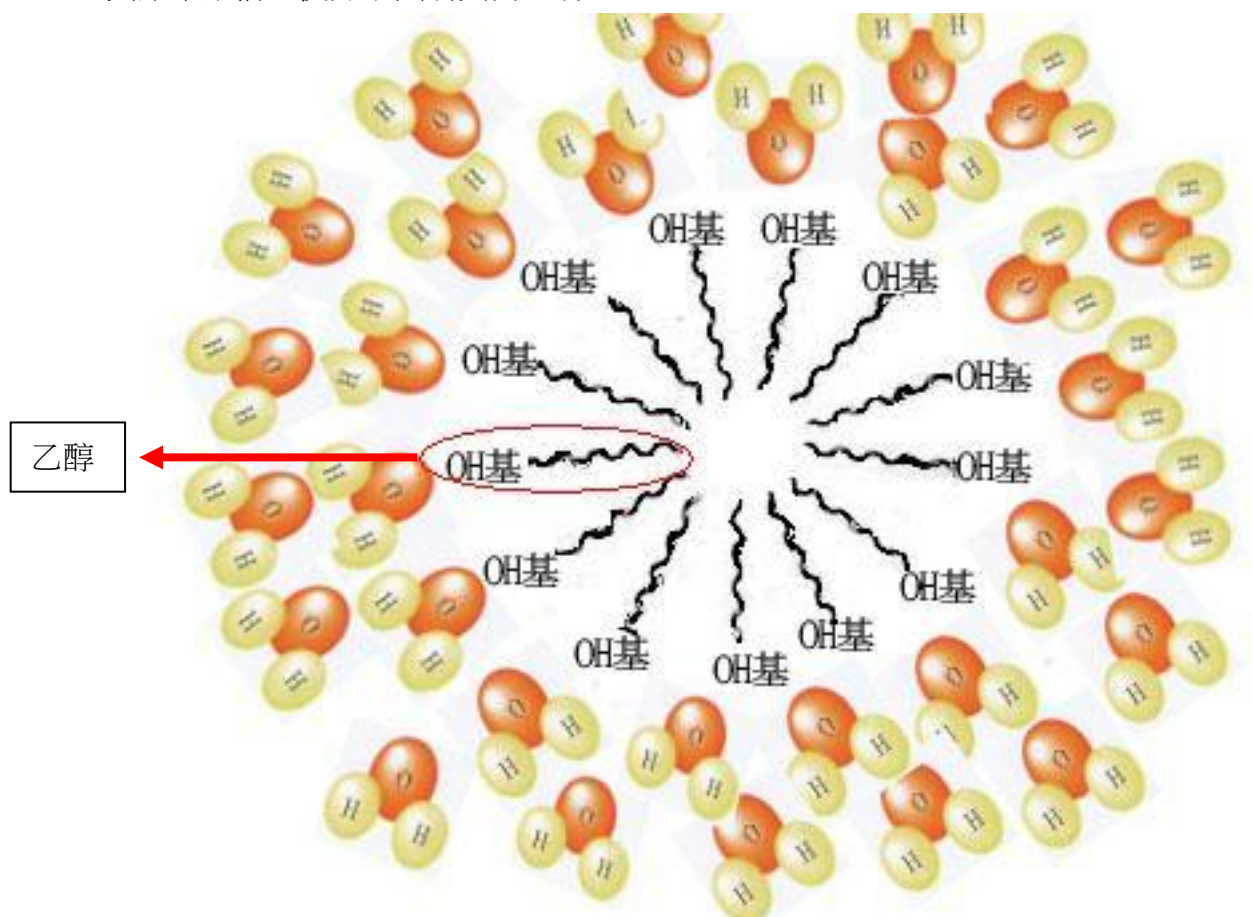


圖 20

- 六、在【實驗二】中，理論上體積減少率中間高兩端低的圖形，但乙醇的圖中分率小於 0.5 之處亦有一極大值，和混濁現象相對應，說明形成分子團是體積減少的原因。
- 七、在【實驗九】中，乙醇分率較小時，乙醇水溶液對正庚烷的溶解量並未隨濃度增加而變大，而分率大於 0.5 之後，溶解量隨濃度有劇烈增加。此現象間接證明在分率較小時水會包覆乙醇分子形成分子團，影響了乙醇對正庚烷的溶解度，而分率較大時就無此現象。
- 八、在【實驗七】時，我們也有以分光光度計測量其混濁度與時間的關係。發現隨著時間的增加，混濁度會逐漸下降，且吸光度也呈現下降的趨勢。推測若有足夠的時間，其混濁溶液會自然達到更均勻混合的狀態，而呈現澄清。
- 九、由【實驗七】【實驗八】
- (一)根據蒸氣壓為正偏差和離心過後的乙醇有較高的蒸氣壓，推論水和乙醇分子間的作用力的確小於原本相同分子間的作用力，這點符合教科書上拉午耳正偏差的理論。

- (二)在微觀上，水分子與乙醇分子間，具有一較大的引力，形成較大的分子團，而讓混合體積變小。但在巨觀上，這些較大的分子團間，則因為彼此引力較小，而造成蒸氣壓變大的現象。
- (三)對於混合放熱現象的解釋，主要是來自形成分子團的同時，系統的位能有明顯的減少，並以熱量的形式放出。

柒、 結論

- 一、 拉午耳非理想溶液的蒸氣壓正偏差現象的確是由於引力變小造成的現象，但是蒸氣壓的正、負偏差並非完全代表吸、放熱或體積的增加、減少。我們所實驗的溶液並非理想溶液，其中有太多可能變化的因素尚須考量，所以，「正偏差溶液，混合後體積會上升，為吸熱反應」這句話還有待修正，不能直接推論，至少醇類對此都不適用。需要更進一步的精確研究。
- 二、 乙醇在分率 0.1 左右時，確定會發生特殊的現象，且與體積減少率、放熱的最大值、混濁度有密切的關係。
- 三、 用【實驗四】中固定濃度醇類蒸氣壓與溫度曲線模擬出的方程式，外推至一大氣壓時，溫度值落在醇類與水的沸點之間，符合我們一開始的想法，所以我們推論醇類蒸氣壓方程式有一定的準確性。

捌、 未來展望

- 一、 如果有更精密的儀器，就能更為準確的找出出現異常的點，探討其中各種反應及作用力。
- 二、 將變溫的蒸氣壓曲線作更進一步的模擬，並且將不同分率的曲線整合，得出統一的溫度與蒸氣壓修正方程式。
- 三、 將混濁的原因及情況做更深入的討論，還有醇類性質作統合討論。

玖、 參考資料

- 一、 曾國輝 化學(上冊) 第二版 台北市 藝軒出版社
- 二、 46 屆科展 少年廷得耳的煩惱……真溶液的廷得耳效應
- 三、 46 屆科展 這不是「拉午耳」的錯
- 四、 選修化學(上) 第三章 溶液的性質。泰宇出版社。
- 五、 David Halliday 物理(上冊) 第八版。全華出版社。
- 六、 東吳大學化學系實驗手冊普通化學實驗(下)普通化學實驗 12 依數性-凝固點下降和分子量，取自：<http://www.scu.edu.tw/chem/e-handouts/general02/general-12.pdf>
- 七、 國立新港藝術高級中學物理科羅伊君老師/國立彰化師範大學物理學系吳仲卿教授 (民 98 年)馬克士威的速率分布,民 98 年 9 月 19 日，取自：
<http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=1563>

【評語】 040205

本作品測量醇與水的蒸氣壓，因為沒有等到均勻混合就測，所以得到的結果認為與教科書不符，不過幾位學生雖然結果的偏差，卻引了錯誤的理論來解釋。