

氫鍵對特魯頓法則

與拉午爾特定律之影響

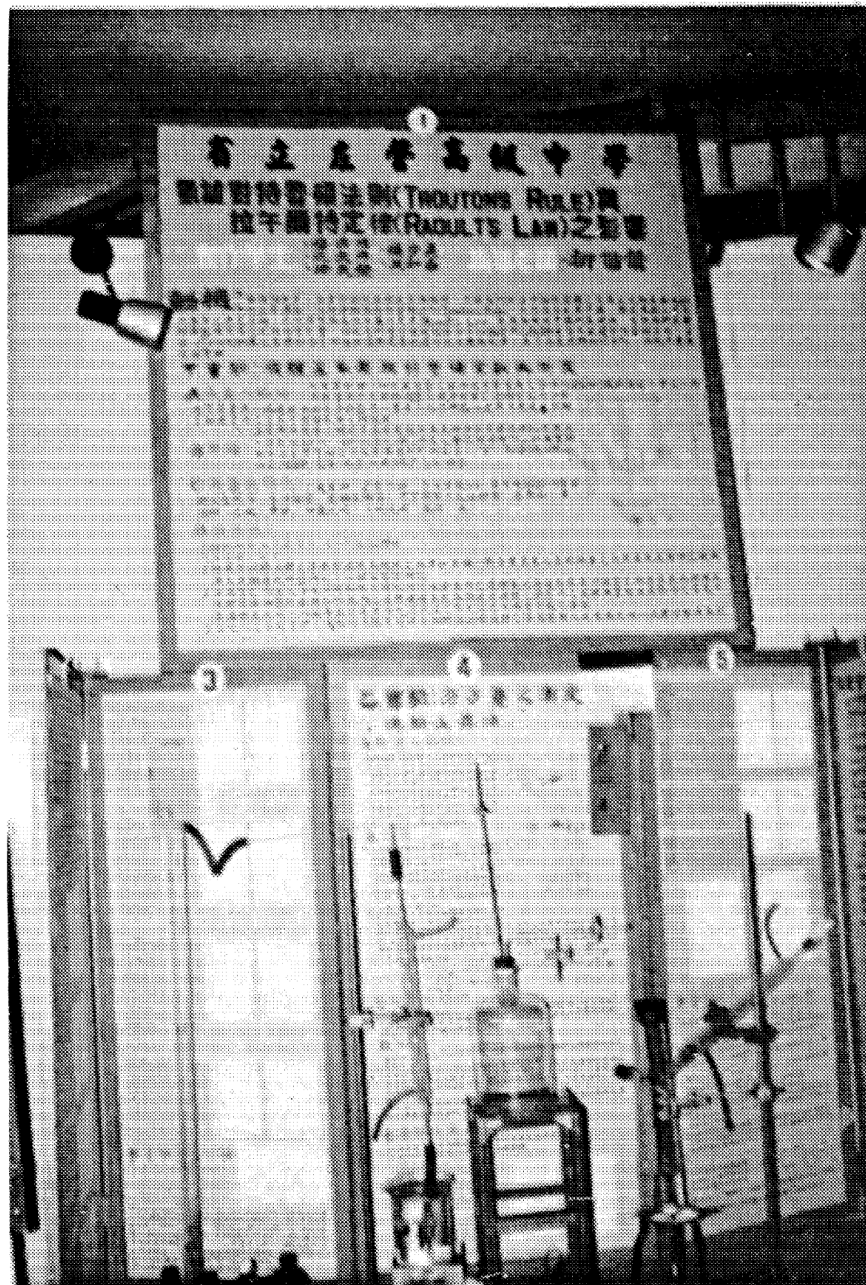
高中組第一名

省立左營高級中學

製作學生：蔡清標 涂文發 沈文

楊宇晃 王如春

指導老師：柳信榮



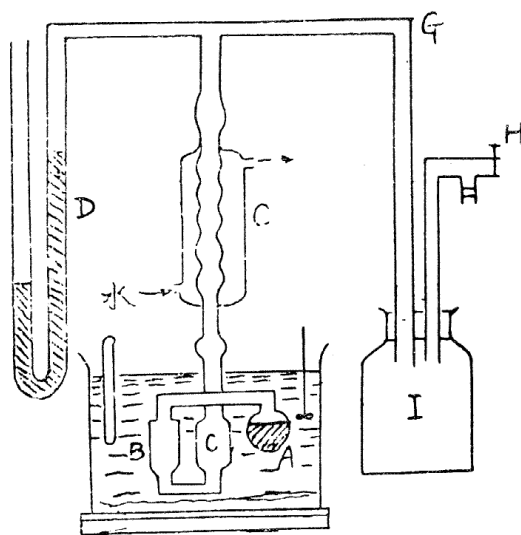
動機：

在凝相那章當老師講到液體正常沸點時，告訴我們許多非極性液體之莫耳汽化熱直接比例於正常沸點，此規律性稱為特魯頓法則 (Trouton's Rule)。又溶液蒸氣壓下降溶液沸點上升均與溶質之濃度有關，此規定性稱為拉干爾特定律 (Raoult's Law)。在凝相鍵結中講到氫鍵時告訴我們氫鍵對沸點與莫耳汽化熱均有影響，因此我們覺得懷疑極性分子如 H_2O 與 C_2H_5OH 是否亦能遵守特魯頓法則？

含有 $\begin{array}{c} O \\ | \\ -C-O-H \end{array}$ 及 OH 基之有機物溶于非極性溶劑是否亦能遵守拉干爾特定律？爲了滿足我們的好奇心因此決定做這個實驗。

甲、實驗：液體蒸氣壓與特魯頓常數之測定：

(一)裝置之說明：此裝置如圖(一)所示 A 及 B 之部分爲等壓管，A 之容積約 25ml 內裝試液過三分之二，將等壓管浸於大燒杯內，B 上連冷卻管 C，冷卻管之上口接連 T 字管，其一端連接水銀壓力計 D 另一管聯三孔活瓣 G 以便與大氣及大空瓶 I 相連，I 內之空氣可用抽氣機自 H 抽出。



圖(一)

(二)原理：溫度與蒸氣壓之關係，若溫度變化不太大時，分子

蒸發熱 ΔH_{vap} 可視爲一常數，因 $\ln p = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$ 在

此 ΔH_{vap} 與 R 之單位相同即 cal/mole 如由實驗測得溫度

$T_1 T_2$ 時之蒸氣壓各為 $P_1 P_2$ 則 $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}$ 。

$\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$ 或 $\Delta H_{\text{vap}} = 2.303 R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567$

• $\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$

(三) 裝置及藥品：1. 氣壓計 2. 壓力計 3. 大空瓶 (5 ℓ) 4. 大燒杯 (3 ℓ) 內裝液體(水)當熱浴 5. 冷凝管 6. 抽氣唧筒 7. T字管三孔活栓等 8. 藥品：苯、酒精、乙醚、甲醇、四氯化碳、二硫化碳、氯仿水。

(四) 操作法：

⊖ 試料液體之裝法：

1. 用吸液管吸取試料液體少許由 B' 管口注入等壓管內。
2. 等壓管保持垂直其 B' 管口與抽氣機相連接，抽出等壓管內之空氣，注意液體不要被吸出，使 A 部成真空狀態。
3. 除去連結抽氣機與管口之橡皮管，則 B' 部之液體因受大氣壓，被壓入 A 部。
4. 再由 B 管口注入少許液體，如上法抽出 A 部之空氣當除去橡皮管時則又被大氣壓入 A 部，如此反覆裝入液體至液體之體積約佔 A 部體積之 2/3 為止，此時不許有液體殘留於 B' 部若有應將 B' 部之液體倒出或用玻璃管吸出。

⊖ 蒸氣壓之測定：

1. 將裝有試料液體之等壓管浸於大燒杯之水中如上圖(一)將全裝置裝妥，並經檢查完無漏氣後旋開 G，使 A 與大氣相通，此時 D 內之二水銀面自係同高冷凝管 C 內通入冷水，同時加熱大燒杯內之水，使 A 內之液體化通過 B B 至冷凝管 C 則其蒸氣再凝結成液體復降回 B'，於繼續加熱 A 內之液體連續氣化再凝結成液體之際 B' 內之液體漸蓄積，且 A B 內之空氣，亦當液體氣

化時一同被帶出，於是其內充滿試液之蒸氣，而已不再有空氣之存在。

3. 當燒杯之水較液體之沸體約高數度後，停止加熱，因此時液體之蒸氣壓較大氣壓大，所以液體仍繼續氣化當水浴之溫度降至近於液體之沸點時，其氣化速度漸減慢而停止，記當 B' 與 B' 管之液面同高時之溫度 T_b ，並記此時之大氣壓力，則 T_b 爲此液體之沸點即液體在溫度 T_b 時之蒸氣壓力，等於此時之大氣壓力 P 。
4. 迅速旋轉三孔活栓 G，使 B' 與大氣瓶 I 相通，（因 I 已預先用抽氣唧筒抽出其內部之空氣）抽出空氣，使 B' 管之壓力約低於大氣壓力 20—50mm Hg（可由壓力計 D 讀出）後關 G 此時 A 內之液體則再繼續蒸發經一段時間當液體溫度降低，則再停止蒸發，當 B B 管中之液面同高時，記溫度計所示液體之溫度 t ，並記壓力計左右管之水銀面高差 h ，則液體在溫度 $t^\circ\text{C}$ 時之蒸氣壓等於此時之大氣壓減去水銀柱高差 h （即 $P - h_1$ ）mmHg。
5. 若水溫續降則 B 管之液面升高，此時迅速再開 G 減低 B' 管之壓力同上記取 B B' 管內之液面復平時之溫度及蒸氣壓如上漸次降低壓力反覆實驗測定數組數值。

⑤ 實驗結果：

1. 以壓力之對數 $\log P$ 爲縱坐標，絕對溫度之倒數 $1/T$ 爲橫坐標描繪其關係曲線，觀察是否成直線關係。
2. 於圖上選出適當之二點（其溫度不要相差太大）由式計算液體在該溫度下之氣化熱 $\Delta H_{\text{vap}} = 4.567$ 。

$$\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = \log \frac{P_2}{P_1}$$

3. 由圖求出液體之沸體即蒸氣壓等於 760mmHg 時之溫度，又利用上式計算在沸點下之氣化熱並與由下式所得之值比較之。

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = 21$$

(A) CHCl₃室壓 P_t: 745.0 mmHg

室溫: 22°C

實驗次數	t(°C)	蒸氣壓 P(=P _t -h)	log P	1/T (°K)
1	58.7	753.3	2.8738	3.015×10 ⁻³
2	57.2	747.4	2.8735	3.028×10 ⁻³
3	56.5	744.6	2.8720	3.035×10 ⁻³
4	55.4	737.0	2.8675	3.045×10 ⁻³
5	54.2	731.2	2.8640	3.056×10 ⁻³
6	53.3	725.4	2.8605	3.065×10 ⁻³
7	52.7	722.5	2.8588	3.070×10 ⁻³
8	51.6	718.1	2.8562	3.081×10 ⁻³
9	50.5	712.0	2.8525	3.091×10 ⁻³
10	48.9	704.7	2.8480	3.106×10 ⁻³
11	48.0	699.8	2.8450	3.115×10 ⁻³
12	47.5	696.6	2.8430	3.120×10 ⁻³
13	47.0	693.5	2.8410	3.125×10 ⁻³
14	45.9	688.3	2.8378	3.135×10 ⁻³
15	44.9	683.1	2.8345	3.145×10 ⁻³
16	44.0	679.2	2.8320	3.155×10 ⁻³
17	42.9	673.0	2.8280	3.165×10 ⁻³
18	41.5	666.7	2.8240	3.180×10 ⁻³
由外插法得	59.2	760.0	2.8808	3.010×10 ⁻³

(1)由作圖法得 CHCl₃ 之正常沸點為 59.2°C(2)由公式 $\Delta H_{vap} = 4.567 \times \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567 \times \frac{332.2 \times 331.7}{-0.5} (2.8738 - 2.8808)$ (3) $K = \frac{\Delta H_{vap}}{T(^{\circ}K)} = \frac{7045.38}{332.2} = 21.20 \text{ cal/mole}^{\circ}K = 7045.38 \text{ cal}$ (B) CS₂室壓 P_t: 744.0 mmHg

室溫: 22°C

實驗次數	t(°C)	蒸氣壓 P(=P _t -H)	log P	1/T (°K)
1	46.6	750.6	2.8754	3.123×10 ⁻³
2	46.0	750.4	2.8753	3.135×10 ⁻³
3	45.5	749.9	2.8750	3.140×10 ⁻³
4	45.3	744.6	2.8720	3.142×10 ⁻³
5	45.2	741.2	2.8700	3.143×10 ⁻³
6	44.5	732.5	2.8648	3.150×10 ⁻³
7	44.3	727.8	2.8620	3.152×10 ⁻³
8	43.8	716.2	2.8550	3.157×10 ⁻³
9	43.4	711.1	2.8520	3.160×10 ⁻³
10	42.6	699.8	2.8450	3.170×10 ⁻³
11	42.3	691.8	2.8400	3.172×10 ⁻³
12	42.0	683.2	2.8346	3.175×10 ⁻³
13	41.5	676.1	2.8300	3.180×10 ⁻³
14	41.0	668.3	2.8250	3.185×10 ⁻³
15	40.5	660.8	2.8200	3.190×10 ⁻³
16	40.1	650.9	2.8150	3.194×10 ⁻³
17	39.5	645.6	2.8100	3.200×10 ⁻³
18	38.1	631.7	2.8050	3.210×10 ⁻³
由外插法得	47.0	760.0	2.8808	3.130×10 ⁻³

(1)由作圖法得 CS₂ 之正常沸點為 47.0°C(2)由公式 $\Delta H_{vap} = 4.567 \times \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567 \times \frac{320 \times 319.6}{-0.4} (2.8753 - 2.8808)$ (3) $K = \frac{\Delta H_{vap}(\text{cal/mole})}{T(^{\circ}K)} = \frac{6188.8}{320} = 20.1 \text{ cal/mole}^{\circ}K = 6.423.7 \text{ (cal)}$

(C) C₂H₅OH室壓 P_t: 744 mmHg

室溫: 21°C

實驗次數	t(°C)	蒸氣壓 P=(P _t -h)	log P	1/T (°K)
1	77.9	747.4	2.8736	2.8498×10 ⁻³
2	76.65	737.0	2.8675	2.8547×10 ⁻³
3	76.33	732.8	2.8650	2.860×10 ⁻³
4	75.88	727.0	2.8615	2.8663×10 ⁻³
5	75.43	720.4	2.8575	2.8700×10 ⁻³
6	74.91	714.5	2.8540	2.8743×10 ⁻³
7	74.49	708.0	2.8500	2.8786×10 ⁻³
8	73.95	703.1	2.8471	2.8820×10 ⁻³
9	73.50	695.8	2.8425	2.8862×10 ⁻³
10	73.02	689.5	2.8385	2.890×10 ⁻³
11	72.43	683.9	2.8350	2.8940×10 ⁻³
12	72.03	678.4	2.8315	2.8933×10 ⁻³
13	71.59	673.1	2.8281	2.9020×10 ⁻³
14	71.12	668.3	2.8250	2.9060×10 ⁻³
15	70.88	664.4	2.8225	2.9080×10 ⁻³
16	70.16	656.5	2.8172	2.9141×10 ⁻³
17	69.23	645.6	2.8100	2.9220×10 ⁻³
18	68.65	641.5	2.8066	2.9257×10 ⁻³
由外插法得	78.40	760.0	2.8808	2.8458×10 ⁻³

(1)由作圖法得 C₂H₅OH 之正常沸點為 78.40°C

$$(2) \text{由公式 } \Delta H_{\text{vap}} = 4.567 \times \frac{T_1 \times T_2 \log \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1} = 4.567 \times \frac{351.4 \times 350.9 \log \frac{747.4}{760}}{350.9 - 351.4} = 9122.9 \text{ cal}$$

$$(3) K = \frac{\Delta H_{\text{vap}} (\text{cal/mole})}{T (^\circ\text{K})} = \frac{9122.9}{351.4} = 26.0 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$$

(D) H₂O室壓 P_t: 746 mmHg

室溫: 22°C

實驗次數	t(°C)	蒸氣壓 P(=P _t -h)	log P	1/T (°K)
1	99.50	746.6	2.8731	2.6845×10 ⁻³
2	99.44	743.0	2.8710	2.685×10 ⁻³
3	99.69	733.4	2.8653	2.688×10 ⁻³
4	98.89	724.9	2.8620	2.689×10 ⁻³
5	98.54	722.0	2.8585	2.692×10 ⁻³
6	98.33	714.5	2.8540	2.693×10 ⁻³
7	97.78	708.0	2.8500	2.695×10 ⁻³
8	97.71	701.5	2.8460	2.698×10 ⁻³
9	97.37	693.5	2.8410	2.700×10 ⁻³
10	97.16	689.5	2.8385	2.7015×10 ⁻³
11	96.87	682.3	2.8340	2.7035×10 ⁻³
12	96.41	672.1	2.8275	2.707×10 ⁻³
13	96.07	666.7	2.8240	2.7095×10 ⁻³
14	96.00	662.4	2.8210	2.710×10 ⁻³
15	95.80	658.5	2.8185	2.712×10 ⁻³
16	95.53	652.5	2.8145	2.714×10 ⁻³
17	95.19	646.4	2.8105	2.716×10 ⁻³
18	94.85	638.3	2.8050	2.719×10 ⁻³
由外插法得	100.0	760.0	2.8808	2.680×10 ⁻³

(1)由作圖法得 H₂O 之正常沸點 T_b = 100°C

$$(2) \text{由公式 } \Delta H_{\text{vap}} = 4.567 \times \frac{T_1 \times T_2 \log \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1} = 4.567 \times \frac{373 \times 372.5 \log \frac{746.6}{760}}{372.5 - 373} = 9772.1 \text{ cal}$$

$$(3) K = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{9772.1}{373} = 26.2 \text{ cal/mole}^\circ\text{K}$$

(F) CCl₄室壓 P_t: 744 mmHg

室溫: 22°C

實驗次數	t(°C)	蒸氣壓 P=(P _t -h)	log P	1/G (°K)
1	76.16	752.5	2.8765	2.864×10 ⁻³
2	75.92	741.3	2.8760	2.866×10 ⁻³
3	75.55	733.6	2.8655	2.869×10 ⁻³
4	75.43	728.6	2.8625	2.870×10 ⁻³
5	75.070	720.3	2.8575	2.873×10 ⁻³
6	74.71	712.0	2.8525	2.876×10 ⁻³
7	74.46	706.3	2.8490	2.878×10 ⁻³
8	74.10	698.2	2.8440	2.881×10 ⁻³
9	73.74	691.8	2.8400	2.884×10 ⁻³
10	73.38	683.9	2.8350	2.887×10 ⁻³
11	73.14	677.6	2.8310	2.889×10 ⁻³
12	72.79	669.9	2.8260	2.892×10 ⁻³
13	72.77	664.4	2.8225	2.894×10 ⁻³
14	72.30	659.2	2.8190	2.896×10 ⁻³
15	72.07	653.2	2.8155	2.898×10 ⁻³
16	71.83	647.9	2.8115	2.900×10 ⁻³
17	71.71	645.6	2.8100	2.901×10 ⁻³
18	71.47	640.4	2.8063	2.903×10 ⁻³
由外插法得	76.40	760.0	2.8808	2.862×10 ⁻³

(1)由作圖法求得 CCl₄ 之正常沸點 T_b 為 76.40°C

$$(2) \text{由公式 } \Delta H_{\text{vap}} = 4567 \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567 \times \frac{349.4 \times 349.06}{349.06 - 349.4} \log \frac{752.5}{760}$$

$$(3) K = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = 20.2 \text{ cal/mole}^\circ\text{K} = 7046.4 \text{ cal}$$

(F) CH₃OH

室壓 : 743.5 mmHg

室溫 : 22°C

實驗次數	t(°C)	蒸氣壓 P=(P _t -h)	log P	1/T (°K)
1	64.38	747.2	2.8734	2.964×10 ⁻³
2	64.04	739.6	2.8690	2.9670×10 ⁻³
3	63.70	729.5	2.8630	2.9700×10 ⁻³
4	63.36	722.0	2.8585	2.9730×10 ⁻³
5	63.08	715.2	2.8545	2.9755×10 ⁻³
6	62.80	708.0	2.8500	2.9780×10 ⁻³
7	62.57	702.1	2.8465	2.9800×10 ⁻³
8	62.35	699.8	2.8450	2.9820×10 ⁻³
9	62.12	695.0	2.8420	2.9840×10 ⁻³
10	62.03	698.2	2.8385	2.9848×10 ⁻³
11	61.78	681.3	2.8350	2.9870×10 ⁻³
12	61.54	679.2	2.8320	2.9892×10 ⁻³
13	61.12	670.3	2.8265	2.9921×10 ⁻³
14	60.89	663.0	2.8215	2.9950×10 ⁻³
15	60.56	656.1	2.8175	2.9980×10 ⁻³
16	59.89	649.2	2.8125	2.9997×10 ⁻³
17	58.13	644.9	2.8095	3.020×10 ⁻³
18	55.95	639.7	2.8065	3.040×10 ⁻³
由外插法得	64.84	760.0	2.8808	2.9600×10 ⁻³

(1)由作圖法得 CH₃OH 之正常沸點 T_b 為 64.84°C

$$(2) \text{由公式 } H_{\text{vap}} = 4.567 \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567 \times \frac{337.84 \times 337.38}{337.38 - 337.84} \times \log \frac{747.2}{760}$$

$$(3) K = \frac{H_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{8374}{337.84} = 24.7 \text{ cal/mole}^\circ\text{K} = 8374 \text{ cal}$$

(G) $C_2H_5O \cdot C_2H_5$

室壓: 744 mmHg

室溫: 22°C

實驗次數	t (°C)	蒸氣壓 P=(P _t -h)	log P	1/T (°K)
1	34.0	747.3	2.8735	3.252×10 ⁻³
2	33.7	741.4	2.8730	3.261×10 ⁻³
3	33.3	732.9	2.8650	3.265×10 ⁻³
4	33.0	728.6	2.8625	3.26×10 ⁻³
5	32.8	722.8	2.8590	3.268×10 ⁻³
6	32.3	716.4	2.8551	3.270×10 ⁻³
7	31.9	708.0	2.8500	3.275×10 ⁻³
8	31.4	703.8	2.8475	3.280×10 ⁻³
9	31.1	699.8	2.8450	3.288×10 ⁻³
10	30.9	691.8	2.8400	3.290×10 ⁻³
11	30.5	687.8	2.8375	3.095×10 ⁻³
12	30.3	683.9	2.8350	3.297×10 ⁻³
13	30.0	680.0	2.8325	3.30×10 ⁻³
14	29.7	676.2	2.8300	3.303×10 ⁻³
15	29.5	670.6	2.8265	3.305×10 ⁻³
16	29.1	664.4	2.8225	3.3310×10 ⁻³
17	28.8	660.7	2.8200	3.313×10 ⁻³
18	28.5	656.9	2.8175	3.36×10 ⁻³
由外插法得	34.5	760.0	2.8808	3.325×10 ⁻³

(1) 由作圖法得 $C_2H_5OC_2H_5$ 之正常沸點 T_b 為 34.7°C

$$(2) \text{由公式 } \Delta H_{vap} = 4.567 \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567 \times \frac{307.5 \times 307}{307 - 307.5} \log \frac{747.3}{760}$$

$$(3) K = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = \frac{6294.6}{307.5} = 20.5 \text{ cal/mole}^\circ K = 6294.6 \text{ cal}$$

(H) C_6H_6

室壓: 746.8 mmHg

室溫: 20°C

實驗次數	t (°C)	蒸氣壓 P(=P _t -h)	log P	1/T (°K)
1	79.73	744.7	2.872	2.834×10 ⁻³
2	79.57	739.7	2.8690	2.836×10 ⁻³
3	79.42	734.5	2.8660	2.838×10 ⁻³
4	79.11	728.6	2.8625	2.840×10 ⁻³
5	78.93	722.0	2.8595	2.842×10 ⁻³
6	78.49	712.0	2.8525	2.845×10 ⁻³
7	78.19	706.4	2.849	2.848×10 ⁻³
8	77.88	698.1	2.844	2.850×10 ⁻³
9	77.57	691.8	2.840	2.853×10 ⁻³
10	77.26	687.8	2.8375	2.855×10 ⁻³
11	76.96	676.1	2.8300	2.858×10 ⁻³
12	76.65	672.1	2.8275	2.860×10 ⁻³
13	76.41	667.4	2.8225	2.863×10 ⁻³
14	76.04	659.1	2.8190	2.865×10 ⁻³
15	75.74	653.1	2.8150	2.868×10 ⁻³
16	75.43	649.4	2.8125	2.870×10 ⁻³
17	75.13	643.5	2.8085	2.873×10 ⁻³
18	74.97	638.3	2.8050	2.874×10 ⁻³
由外插法得	80.36	760.0	2.8808	2.830×10 ⁻³

(1) 由作圖法得 C_6H_6 之正常沸點 T_b 為 80.36°C

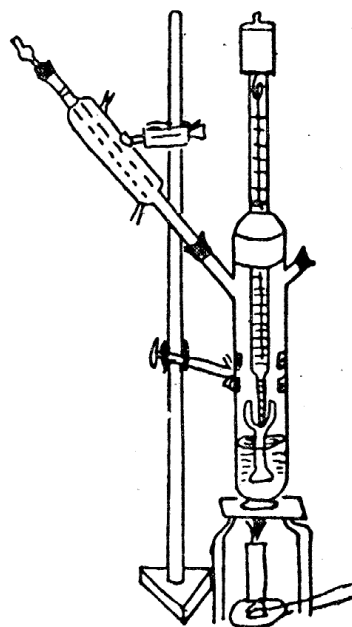
$$(2) \text{由公式 } \Delta H_{vap} = 4.567 \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1} = 4.567 \times \frac{353.36 \times 352.79}{0.57} \log \frac{747.3}{760}$$

$$(3) K = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = \frac{7291.4}{353.36} = 20.6 \text{ cal/mole}^\circ K = 7291.4 \text{ (cal)}$$

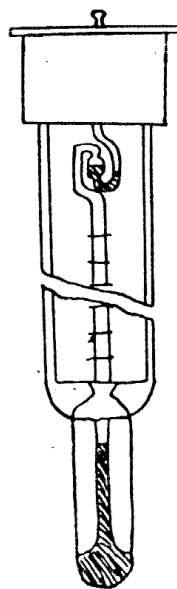
乙、實驗分子量之測定—沸點上昇法：

(一)裝置說明：

⊖Cottrell 之裝置：此裝置如圖(二)所示，其特點為不必直接將溫度計插入沸騰溶液中，即由下端成漏斗狀之管插入溶液中由於沸騰時所生之氣泡將溶液壓上而滴附於溫度計之水銀球壁。於是壓上之液體與溫度計接觸處成一薄層，藉此可避免過熱而測得溶液與蒸氣之平衡溫度（沸點）為避免受到由冷卻管凝縮下來之冷溶劑之影響，在溫度計球部及細管周圍蓋有一玻璃管，通常為防止外氣之濕氣浸入，在冷卻管之先端裝一氯化鈣管。



(二)Beckmann溫度計：Beckmann 溫度計只可用於測定數
度以內之溫度差，而不能測得實際溫度，Beckmann 溫度
計之分度雖亦係依照攝氏度數然其精細度非一般測度計
所可比擬，其最小之劃度達 0.01°C ，
但使用放大鏡時還可讀至 0.001°C ，
通常在此溫度計上僅作六個分度，其
每一度雖不及10厘米（其刻度部分全
長50厘米），但每一度再細分成百等分
，此溫度計所示之度數，並非為一絕
對標準，其0度相當於攝氏幾度可由
測定者按需要隨意調節決定之，使適
可於指定範圍中顯示檢定物之溫度，
此溫度計之可隨時調節以決定其絕對
值者，因在溫度計頂部末端，另設有一
水銀貯存槽 R（如圖三）可與溫度底端水銀球中 A 相



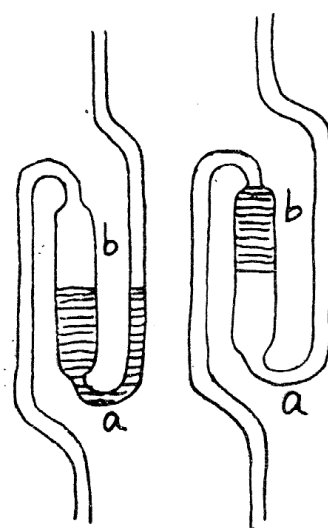
通，於是此球之水銀量便可變動調節，故由水銀球中水銀球量之適當調節可使計中水銀柱示度小合在指定之範圍。其調節法如下述：

於玻璃杯中插一可讀至 $0.1-0.2^{\circ}\text{C}$ 之溫度計將其溫度調整至實驗所指定之相當度數，例如四氯化碳之沸點測定時，因容劑之沸點為 76.7°C 故最好選定 Beckmann 溫度計之 $1-4^{\circ}$ 作為 76.7°C (Beckmann 溫度計之刻度為向上增加時) 使 ccl_4 之沸點及加容質後沸點略高於此者，均得在計中讀出。

1. 將 Beckmann 溫度計倒拿

，使其留在 a 中之水銀全部流至 b 部後再拿正 (如圖四) 則水銀仍留於 b 部

2. 將 Beckmann 溫度計浸於適當溫度之水或溶液中使 Beckmann 溫度計之水銀柱上升至 b 與 R 槽中之水銀相連接。



3. 將 Beckmann 溫度計浸於

較 ccl_4 沸點高 $6-7^{\circ}\text{C}$ 之溶液中經幾分鐘後輕輕的用手指打溫度計之上部，則 b 部之水銀落於 a 部而於毛細管之接續點切斷，通常若真空度足夠，且 b 部作的良好時只要稍加於衝擊即可以切斷。

4. 最後將溫度計浸於四氯化碳溶劑中測其沸點，視其水銀柱面是否指在 24° 之刻度否則應按上法再次調節之，在此宜注意不要有水銀滴附於 b 附近，以防備測定時因溫度急激變化，使水銀柱上升至 b 時，附於 b 附近之水銀滴加入當再降下時對其讀度產生誤差，又因此毛細管之內徑極細，故每次讀數時應先在背後輕打後始讀其示度。

二、原理：

(一) 依據拉午爾特定律 (Raoult's Law) 可由溶液的沸點上升度數來測定非揮性非電解質分子量。

若設 G 克溶劑中溶有 W 克溶質其分子量為 M 其溶液沸點上升度數為 ΔT_b $\Delta T_b = k_b \times m$

$$m = \frac{\Delta T_b}{K_b} \text{ 依重量莫耳濃度定義知}$$

$$G : \frac{W}{M} = 1000 = m \quad G : \frac{W}{M} = 1000 = \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

$$\therefore M = \frac{K_b}{\Delta T_b} \times \frac{1000}{G} \times W$$

(二) 設實際分子量為 M 由實驗所得之分子量為 M_e 若由 χ 個分子偶合 (Association) 成 1 個巨大分子且設其偶合度為 α 則 n mole 之溶質中未偶合分子為 $n(1-\alpha)$ mole 偶合分子之莫耳數為 $\frac{n\alpha}{X}$



若溶液中有數種溶質之質點則分子量實驗值 $M_e = \sum_i \chi_i M_i$

χ_i 為 i 質點之莫耳分率。 M_i 為其分子量

$$\therefore A \text{ 之莫耳分率} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{X}}$$

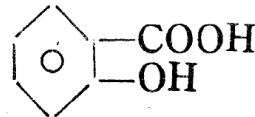
$$A_x \text{ 之莫耳分率} = \frac{\frac{n\alpha}{X}}{n(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{X}} = \frac{\frac{n\alpha}{X}}{n(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{X}}$$

$$\therefore M_e = M \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{X}} + X \cdot M \cdot \frac{\frac{n\alpha}{X}}{n(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{X}}$$

$$\frac{\frac{n\alpha}{X}}{n(1-\alpha) + \frac{n\alpha}{X}} = M \frac{(1-\alpha)}{(1-\alpha) + \frac{\alpha}{X}} + M \frac{\alpha}{(1-\alpha) + \frac{\alpha}{X}}$$

$$\therefore \text{Me}/M = \frac{1}{1 - \alpha + \frac{\alpha}{X}} \quad \therefore \alpha = \frac{\text{Me} - M}{\text{Me}(1 - \frac{1}{\alpha})}$$

三、裝置及藥品：Cottrell 之裝置 Beckmann 溫度計 苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 磷一氯苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-COOH}$)，磷羥基

苯甲酸，() 對一甲基苯甲酸，磷位一甲基

苯甲酸間位一甲基苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOH}$)

四、操作法：

- (一) 如上述方法調整刻度向上增加之 Beckmann 溫度計，使其水銀柱於 ccl_4 溶劑之沸點下指在刻度 4 度左右。
- (二) 正確量取一定量之 ccl_4 溶劑裝入管內裝置如圖二裝妥後調節煤氣燈之火力緩緩加熱，使溶劑保持均勻而強烈之沸騰每隔 30 秒讀一次溫度，(記取溫度時，將溫度計輕敲數下) 一直到溫度為定值為止，則可得純溶劑之沸點，並記下室壓。
- (三) 加入適當溶質，其量以能使 ccl_4 沸點升高 0.05°C 加入溶質後，同樣的測定此溶液之沸點並記取當時大氣壓力。

五、實驗結果：

- (一) 以分子量實驗值為縱座標，以重量莫耳為橫座標，作圖。
- (二) 以偶合率作縱座標，以溶質莫耳為橫座標，作圖。

(a) 溶劑 CCl_4 :320.9522g 相對溫度 $T_b=4.050$ 溶質 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}=122.1 \text{ g/mol}$

名稱 實驗次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶質克數	0.4212	0.8127	1.1341	1.5793	2.0314	2.4125	2.8128	3.1847	3.5784	4.0183
相對溫度 T_b	4.09	4.139	4.171	4.200	4.247	4.274	4.300	4.323	4.347	4.377
ΔT_b	0.047	0.089	0.121	0.150	0.197	0.224	0.250	0.273	0.297	0.327
測出溶質分子量	138.7	142.8	147.3	154.5	161.2	168.7	176.3	182.5	188.7	192.5
測出重量莫耳濃度	0.90×10^{-2}	1.77×10^{-2}	2.40×10^{-2}	3.19×10^{-2}	3.91×10^{-2}	4.46×10^{-2}	4.77×10^{-2}	5.41×10^{-2}	5.9×10^{-2}	6.50×10^{-2}
理論上重量莫耳濃度	1.08×10^{-2}	2.07×10^{-2}	2.89×10^{-2}	4.03×10^{-2}	5.18×10^{-2}	6.16×10^{-2}	7.18×10^{-2}	8.13×10^{-2}	9.14×10^{-2}	10.3×10^{-2}
偶合率	0.239	0.289	0.342	0.419	0.485	0.550	0.615	0.658	0.706	0.731
溶質莫耳數	0.35×10^{-2}	0.67×10^{-2}	0.93×10^{-2}	1.29×10^{-2}	1.66×10^{-2}	1.98×10^{-2}	2.30×10^{-2}	2.61×10^{-2}	2.93×10^{-2}	3.29×10^{-2}

(b) 溶劑 CCl_4 :326.7156 g 相對溫度 $T_b=4.050$ 溶質 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{Cl}(1,2)=156.6 \text{ g/mol}$

名稱 實驗次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶質克數	0.3310	0.7182	1.1495	1.4716	1.8021	2.1123	2.5212	2.9248	3.3721	3.8213
相對溫度 T_b	4.080	4.114	4.150	4.175	4.198	4.219	4.246	4.272	4.297	4.322
ΔT_b	0.030	0.064	0.100	0.125	0.148	0.169	0.196	0.222	0.247	0.272
測出溶質分子量	169.8	172.8	176.9	181.2	187.1	192.3	198.1	202.7	210.1	216.4
測出重量莫耳濃度	0.60×10^{-2}	1.27×10^{-2}	1.99×10^{-2}	2.49×10^{-2}	2.95×10^{-2}	3.36×10^{-2}	3.90×10^{-2}	4.42×10^{-2}	4.91×10^{-2}	5.40×10^{-2}
理論上重量莫耳濃度	0.65×10^{-2}	1.40×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.88×10^{-2}	3.52×10^{-2}	4.13×10^{-2}	4.99×10^{-2}	5.72×10^{-2}	6.59×10^{-2}	7.47×10^{-2}
偶合率	0.155	0.187	0.229	0.271	0.326	0.371	0.419	0.465	0.509	0.553
溶質莫耳數	0.21×10^{-2}	0.46×10^{-2}	0.73×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.20×10^{-2}	1.35×10^{-2}	1.61×10^{-2}	1.88×10^{-2}	2.05×10^{-2}	2.44×10^{-2}

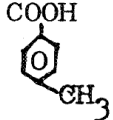
(c) 溶劑 CCl_4 : 352.4351相對溫度 $T_b=4.006$ 溶質 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})=138.1 \text{ g/mole}$

名稱 實驗次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶質克數	0.3558	0.6844	1.0027	1.4210	1.7664	2.2023	2.4557	2.7920	3.1131	3.5051
相對溫度 T_b	4.042	4.073	4.100	4.134	4.161	4.194	4.212	4.233	4.253	4.272
ΔT_b	0.036	0.067	0.094	0.128	0.155	0.188	0.206	0.227	0.247	0.270
測出溶質分量	141.1	146.1	151.9	158.6	162.3	167.2	170.1	175.6	180.3	185.0
測出重量莫耳濃度	0.72×10^{-2}	1.33×10^{-2}	1.87×10^{-2}	2.54×10^{-2}	3.09×10^{-2}	3.74×10^{-2}	4.10×10^{-2}	4.51×10^{-2}	4.90×10^{-2}	5.37×10^{-2}
理論上重量莫耳濃度	0.73×10^{-2}	1.41×10^{-2}	2.06×10^{-2}	2.92×10^{-2}	3.63×10^{-2}	4.53×10^{-2}	5.05×10^{-2}	5.74×10^{-2}	6.40×10^{-2}	7.21×10^{-2}
偶合率	0.032 0.043	0.082 0.109	0.136 0.182	0.194 0.258	0.224 0.298	0.281 0.348	0.297 0.376	0.320 0.427	0.351 0.468	0.380 2.507
溶質莫耳數	0.28×10^{-2}	0.48×10^{-2}	0.73×10^{-2}	1.03×10^{-2}	1.28×10^{-2}	1.59×10^{-2}	1.87×10^{-2}	2.02×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.54×10^{-2}

(D) 溶劑 CCl_4 : 352.2834 g相對溫度 $T_b=4.050$ 溶質 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{CH}_3)=136 \text{ g/mole}$


名稱 實驗次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶質克數	0.3025	0.6125	0.9160	1.2171	1.8289	2.4508	3.0648	3.6754	4.2983	4.6055
相對溫度 T_b	4.081	4.109	4.135	4.159	4.206	4.251	4.292	4.329	4.366	4.376
ΔT_b	0.031	0.059	0.085	0.109	0.156	0.201	0.242	0.277	0.316	0.326
測出溶質分量	140.1	147.2	153.8	160.2	167.1	174.3	180.5	187.7	194.3	201.7
測出重量莫耳濃度	0.61×10^{-2}	1.18×10^{-2}	1.69×10^{-2}	2.16×10^{-2}	3.11×10^{-2}	3.99×10^{-2}	4.82×10^{-2}	5.56×10^{-2}	6.28×10^{-2}	6.48×10^{-2}
理論上重量莫耳濃度	0.63×10^{-2}	1.28×10^{-2}	1.91×10^{-2}	2.54×10^{-2}	3.82×10^{-2}	5.12×10^{-2}	6.39×10^{-2}	7.67×10^{-2}	8.97×10^{-2}	9.61×10^{-2}
偶合率	0.058	0.152	0.231	0.302	0.372	0.439	0.493	0.551	0.600	0.651
溶質莫耳數	0.22×10^{-2}	0.45×10^{-2}	0.67×10^{-2}	0.89×10^{-2}	1.34×10^{-2}	1.80×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.70×10^{-2}	3.16×10^{-2}	3.39×10^{-2}

(E) 溶劑 CCl_4 : 353.3427 g 相對溫度: 4.05

溶質  : 136 g/mole

名稱 \ 實驗次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶質克數	0.3021	0.6123	0.9214	1.2181	1.8287	2.4498	3.0635	3.6801	4.2988	4.6104
相對溫度 T_b	4.081	4.101	4.36	4.160	4.207	4.252	4.294	4.333	4.368	4.380
ΔT_b	0.031	0.059	0.086	0.110	0.157	0.202	0.244	0.283	0.318	0.330
測出溶質分量	138.2	145.3	152.1	157.4	165.7	172.6	178.4	185.2	192.7	198.8
測出重量莫耳濃度	0.62×10^{-2}	1.19×10^{-2}	1.71×10^{-2}	2.19×10^{-2}	3.12×10^{-2}	4.02×10^{-2}	4.86×10^{-2}	5.62×10^{-2}	6.31×10^{-2}	6.56×10^{-2}
理論上重量莫耳濃度	0.63×10^{-2}	1.27×10^{-2}	1.92×10^{-2}	2.53×10^{-2}	3.81×10^{-2}	5.29×10^{-2}	6.37×10^{-2}	7.66×10^{-2}	8.94×10^{-2}	9.59×10^{-2}
偶合率	0.032	0.128	0.212	0.272	0.358	0.410	0.475	0.531	0.588	0.632
溶質莫耳數	0.22×10^{-2}	0.45×10^{-2}	0.68×10^{-2}	0.89×10^{-2}	1.34×10^{-2}	1.80×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.71×10^{-2}	3.16×10^{-2}	3.39×10^{-2}

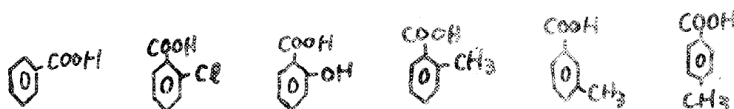
(F) 溶劑 CCl_4 : 352.842g 相對溫度 T_b : 4.05

溶質  : 136 g/mole

名稱 \ 實驗次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶質克數	0.3112	0.6031	0.9240	1.2108	1.8287	2.4384	3.0568	3.6809	4.2993	4.6098
相對溫度 T_b	4.082	4.109	4.137	4.160	4.208	4.253	4.295	4.334	4.370	4.382
ΔT_b	0.032	0.059	0.087	0.110	0.158	0.203	0.245	0.284	0.320	0.332
測出溶質分量	137.9	144.8	151.7	157.0	164.9	171.6	177.8	184.7	191.7	197.6
測出重量莫耳濃度	0.64×10^{-2}	1.18×10^{-2}	1.73×10^{-2}	2.18×10^{-2}	3.14×10^{-2}	4.03×10^{-2}	4.87×10^{-2}	5.65×10^{-2}	6.36×10^{-2}	6.61×10^{-2}
理論上重量莫耳濃度	0.65×10^{-2}	1.26×10^{-2}	1.93×10^{-2}	2.52×10^{-2}	3.81×10^{-2}	5.08×10^{-2}	6.37×10^{-2}	7.67×10^{-2}	8.96×10^{-2}	9.61×10^{-2}
偶合率	0.027	0.122	0.207	0.267	0.351	0.415	0.470	0.527	0.581	0.623
溶質莫耳數	0.23×10^{-2}	0.44×10^{-2}	0.68×10^{-2}	0.89×10^{-2}	1.34×10^{-2}	1.79×10^{-2}	2.25×10^{-2}	2.71×10^{-2}	3.16×10^{-2}	3.39×10^{-2}

六、實驗結果：

(一)由實驗結果知：



諸有機酸，分子量測定值均較理論值為大，因此等分子有分子間氫鍵發生分子之偶合作用 (Association) 故分子量之實驗值較實際分子量為大。

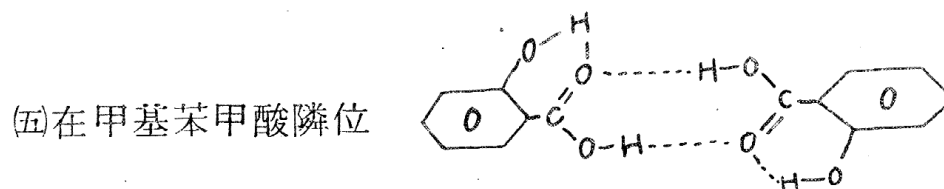
(二)若 C_6H_5COOH 等有機酸發生偶合作用二個分子形成一個分子 可以利用下式計算偶合率。

$$\alpha = \frac{Me - M}{Me(1 - \frac{1}{\alpha})} \quad Me \text{ (分子量測定值) } \quad M \text{ (分子量理論值)}$$

$X = 2$ 分別計算出偶合率。

(三)當重量莫耳濃度或溶質之莫耳數增加時其偶合率亦隨之增大意即當濃度增大時，溶質分子碰撞機會增加故偶合機會亦增加。

(四)在相同濃度時，隣位羥基苯甲酸偶合率最小，這可能除了形成分子間氫鍵外，亦能形成分子內氫鍵，因此分子間氫鍵機會較少故偶合率減少。



、間位、對位三種異構物偶合率以隣位之偶合率最低，因

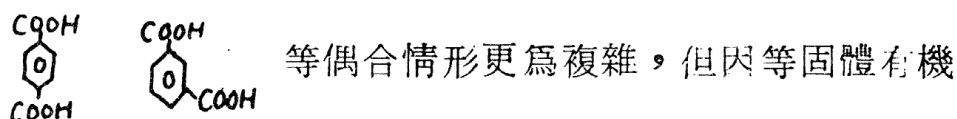
結構中， $-CH_3$ 基與 $-COOH$ 基相隣，且 CH_3

基空間立體效應阻礙分子間氫鍵之形成，故隣位偶合率較少。

七、展望：

(一)從甲實驗 (特魯頓常數之測定) 與乙實驗 (沸點上昇法測定分子量) 我們證實一個重要的規律性，就是含有一 $-OH$ 基， $-COOH$ 基之有機物可以形成分子間氫鍵或分子內氫

- 鍵發生了偶合作用導致特魯頓常數較一般非極性液體為大，亦導致分子量之測定值較拉午爾特定律計算者為大。
- (二)由甲實驗知道B.P較高有氫鍵之液體，有較大分子間作用力當其特魯頓常數較大，因此我們可以推論到低沸點的物質如He、Ne、Hs等因它們分子間作用力較弱，故特魯頓常數必定較小。
- (三)由甲實驗我們亦可推論到有較高沸點，但無氫鍵的純物質在液相中質點間作用力較強如Na(l).Cu(l).NaCl(l)等以金屬鍵、離子鍵結合，必有較大的特魯頓常數值。
- (四)由乙實驗可以推論，若分子中含有二個羧基—COOH例如



酸，在非極性溶劑如 CCl_4 ， C_6H_6 等溶解度很小，因此若利用沸點上昇法，測定分子量以研究其偶合作用比較困難。

結 論：

化 學 式	ΔH_{vap} (cal/mole)	正 常 沸 點 T_b ($^{\circ}\text{K}$)	特魯頓常數 $\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$
CS_2	6423.7	320.0	20.1
CCl_4	7046.4	349.4	20.2
$\text{CH}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	6294.4	307.5	20.5
C_6H_6	7291.4	353.4	20.6
CHCl_3	7045.4	332.2	21.2
CH_3OH	8374.0	337.8	24.7

C_2H_5OH	9122.9	351.4	26.0
H_2O	9772.1	373.0	26.2

(一)由實驗測得之 $\Delta H_{vap}/T_b$ 值因 CS_2 、 C_6H_6 、 $C_2H_5OC_2H_5$ 、 CCl_4 、 $CHCl_3$ 均不能形成分子間氫鍵且除了 $CHCl_3$ 外其餘均為非極性液體，故此等液體之特魯頓常數值較小，且較趨近於常數。

(二) H_2O 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 之 $\Delta H_{vap}/T_b$ 測值較大，因 H_2O 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 三者均為極性分子且有分子間氫鍵，在液態時起偶合作用（Association）蒸發之際為使此類分子離開液相，所需之熱量較多。

(三)對於非極性液體特魯頓常數 $\Delta H_{vap}/T_b = 20.36 \text{ cal/mole}^\circ K$ 有分子間氫鍵起偶合作用者， $\Delta H_{vap}/T_b$ 約25或超出25以上。

(四)以 ΔH_{vap} 為縱座標，正常沸點（ $^\circ K$ ）為橫座標作圖。

