

簡易方法測定溶液蒸氣壓

高中組化學科第二名

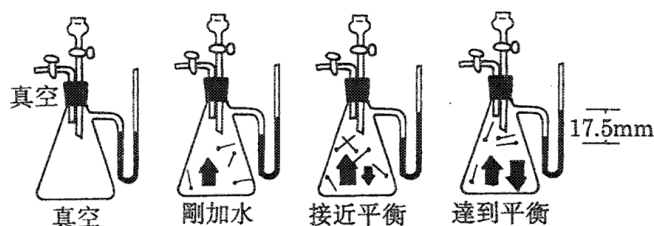
省立新竹女子高級中學

作者：葉珮芳、白易芳、黃冠毓

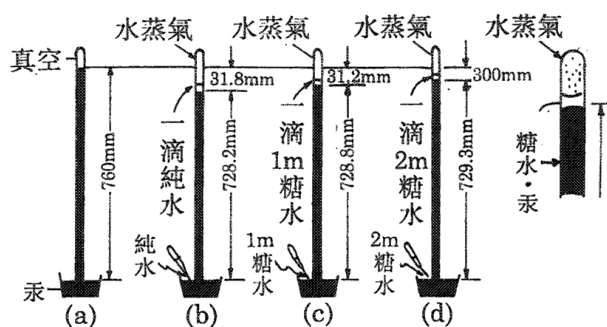
指導教師：林秋妹、劉英玫

一、研究動機

在高中化學第一冊第五章，我們首次接觸到「溶液蒸氣壓」，它立刻挑起了我們濃厚的興趣，但實驗課本中沒有任何一個有關溶液蒸氣壓的實驗，於是我們找了一些測量蒸氣壓的方法，如下圖(一)、(二)：



方法(一)



方法(二)

但方法(一)中，需使用真空幫浦，成本較高。方法(二)中，水銀裝置暴露於空氣中，因此我們測量蒸氣壓對溫度的關係時，水銀蒸氣容易逸出而造成汞蒸氣污染。

因此我們想出一種既簡便又安全的方法來測量溶液的蒸氣壓。

二、研究目的及原理

- (一)找尋一種簡易測量溶液蒸氣壓的方法，並以此求出溫度對蒸氣壓的關係。算出純溶劑及純揮發性溶液的蒸發熱 ΔH 值，及乙醇對水的負偏差圖。
- (二)驗證拉午耳定律，使我們可親自操作，有更深入的了解。
- (三)設計一套實驗提供高中學生瞭解，
 - (1)同濃度非電解質非揮發性溶液
 - (2)同濃度非揮發性電解質溶液

(3)同濃度揮發性非電解質溶液，在不同溫度下的蒸氣壓。

(四)拉午耳定律：

1.加入非揮發性，非電解質後，溶液蒸氣壓等於純溶劑蒸氣壓乘以莫耳分率

$$P = XP^0$$

P：溶液蒸氣壓

P⁰：純溶劑蒸氣壓

X：溶液中溶劑莫耳分率

2.若加入具揮發性溶質，則總壓P為各分壓之和 $P = X_A P_A^0 + X_B P_B^0$

(五)利用clausius – clapeyron equation

$$\log P = -\frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \text{slope} = \frac{-\Delta H}{2.303R}$$

$$\Delta H = 2.303R \times \text{slope cal/mol} = 4.576 \times \text{slope cal/mol}$$

實驗中可以找出某特定溫度下的蒸氣壓，再取logR對1/T作圖，找出最好的直線，取其斜率為 $\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R}$ ，再求出 $\Delta H_{\text{vap}} = \text{斜率} \times 2.303R$ 。其線斜率求法我

們採用least square的方法，即為n個數對時，

$$\text{斜率} = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

三、研究設備

(一)1.加熱板 2.溫度計 3.鋁箔紙 4.磁攪子 5.試管夾

6.量筒 7.滴管 8.燒杯 9.玻棒

(二)1.蒸餾水 2.半乳糖 3.果糖 4.甘油 5.NaCl

6.NaNO₃ 7.乙醇 8.丙酮

四、研究過程及計算方式

(一)1.於10ml量筒中裝入0.1m的溶液約至5/7，以手指壓住倒放於裝此溶液的燒杯。

2.將燒杯置於加熱板上加熱至80°C。

3.80°C後，移去加熱板，使其冷卻，每隔5°C，拉起量筒，使其空氣柱與水面切齊，測量量筒中的空氣柱體積。

4.降至50°C後，急速冷卻至0°C，並測其體積。（加熱與冷卻過程中，以鋁

箔紙覆蓋，以防異物掉入及水蒸氣散失。並以磁攪子攪拌，使其受熱均勻。）

5.得知 0°C 之氣體體積時，並以當日的大氣壓，依 $PV = nRT$ ，求出空氣的莫耳數。（因 0°C 時，水蒸氣的含量極少，可忽略不計）

6.再由 n_{air} 求出不同溫度下的 P_{air} ，於是

$$\text{可由 } P_{\text{蒸氣壓}} = P_{\text{大氣壓力}} - P_{\text{air}}$$

求出溶液的蒸氣壓。

7.反覆1~6步驗，並在蒸餾水中放入不同的試劑。

8.於 0°C 冰水共存時，校正溫度計。以
 滴定管校正10ml量筒的體積（ $V_{(\text{ml})} =$

$$V_{(\text{未校正})} + V_{(\text{未校正})} \times \text{誤差率}$$

(二)反覆(一)之步驗，並配製不同莫耳分率的
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$ ，繪出其對水的負偏差圖。

五、實驗結果與計算

(一)純溶劑

1.純水（1ℓ）

t(c)	T(k)	V(ml)	P(air)	P(水)	1/T	logP(水)	V(未校正)ml
80.00	353.00	8.50	488.38	276.12	0.0026	2.44	8.50
75.00	348.00	7.60	538.47	226.03	0.0029	2.35	7.60
70.00	343.00	7.10	568.11	196.39	0.0029	2.29	7.10
65.00	338.00	6.60	602.24	162.26	0.0030	2.21	6.60
60.00	333.00	6.20	631.61	132.89	0.0030	2.12	6.20
55.00	328.00	5.80	665.04	99.46	0.0030	2.00	5.80
50.00	323.00	5.55	684.40	80.10	0.0031	1.90	5.55

大氣壓力：764.5mm-Hg $n_{(\text{air})} = 0.0001887\text{mole}$ $0^{\circ}\text{C} = 4.2\text{ml}$

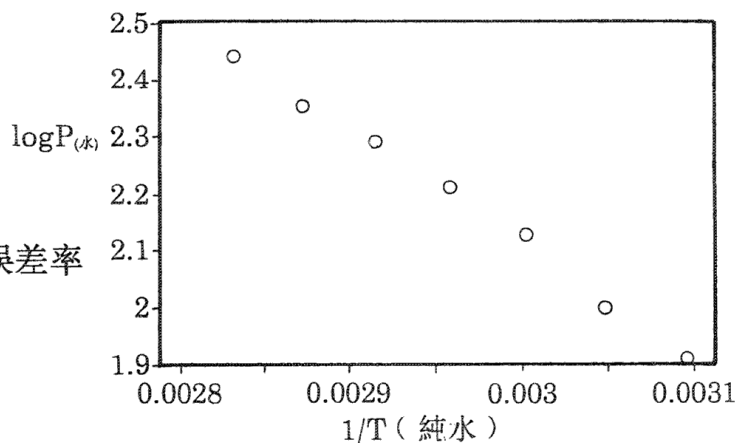
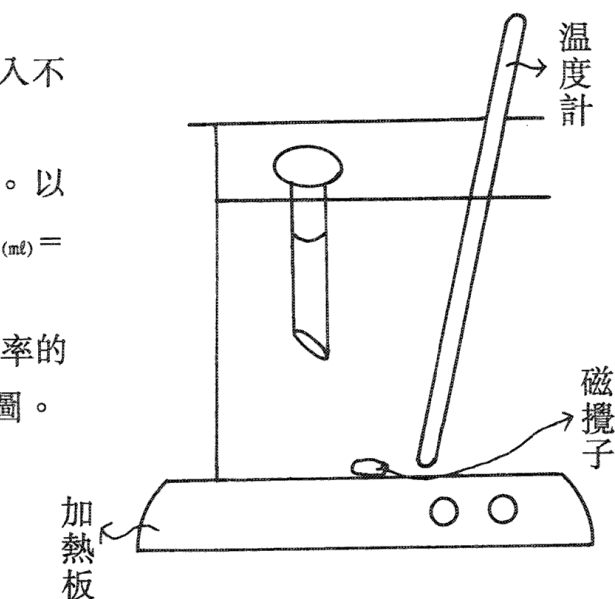
表一 純水在不同溫度下的蒸氣壓

$t_{(\text{c})}$ 為實測值

$V_{(\text{未校正})}$ 為實測值

$$T_{(\text{k})} = t_{(\text{c})} + 273$$

$$V_{(\text{ml})} = V_{(\text{未校正})} + V_{(\text{未校正})} \times \text{誤差率}$$



圖一 純水對logP作圖

數據1.計算實例

$$N_{\text{air}} = \frac{P_{\text{atm}} V}{RT} = \frac{764.5 \times 4.2}{0.082 \times 273 \times 760 \times 1000} = 0.0001887$$

$$P_{\text{air}} = \frac{N_{\text{air}} RT}{V} = \frac{0.0001887 \times 0.082 \times 353 \times 1000 \times 760}{8.50} = 488.38$$

$$P_{\text{H}_2\text{O(g)}} = P_{\text{大氣壓}} - P_{\text{air}} = 764.5 - 488.38 = 276.12$$

由圖一得知

$$\text{斜率} = -2035.9675 \quad \Delta H = 9316.5875$$

$$\text{誤差} = \frac{9717.1 - 9316.5875}{9717.1} \times 100\% = 4.12\%$$

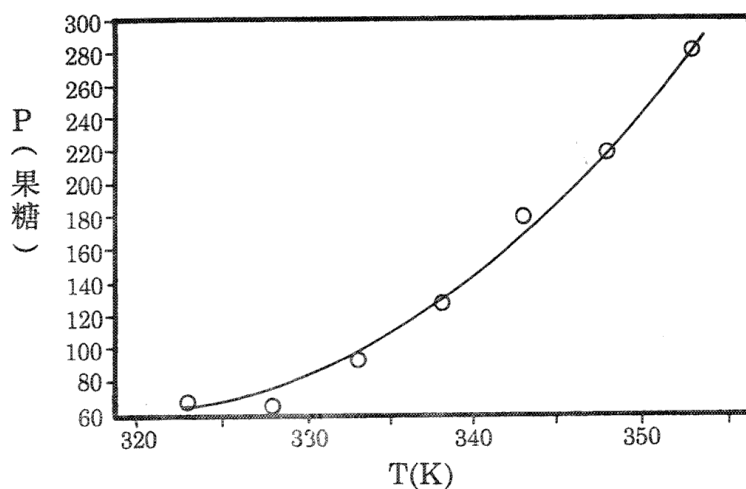
(二)非電解質非揮發性溶液

(本實驗作者共做有甘油0.1m(1ℓ)，半乳糖0.1m(1ℓ)，果糖0.1m(1ℓ)，但因篇幅有限，僅列出果糖0.1m(1ℓ)為代表)

1.果糖0.1m(1ℓ)

t(c)	T(k)	V(ml)	P(air)	P(果糖)	1/T	logP(果糖)	V(未校正)ml
80.00	353.00	8.37	482.55	280.85	0.0028	2.45	8.45
75.00	348.00	7.33	543.22	220.18	0.0029	2.34	7.40
70.00	343.00	6.73	582.66	180.74	0.0029	2.26	6.80
65.00	338.00	6.14	629.73	133.67	0.0030	2.13	6.20
60.00	333.00	5.74	663.20	100.20	0.0030	2.00	5.80
55.00	328.00	5.37	699.04	64.30	0.0030	1.81	5.42
50.00	323.00	5.30	697.39	66.01	0.0031	1.82	5.35

大氣壓力：763.4mm-Hg $N_{\text{(air)}} = 0.0001835\text{mole}$ $0^\circ\text{C} = 4.09\text{ml}$



表二 0.1m果糖溶液在不同溫度下的蒸氣壓及其作圖

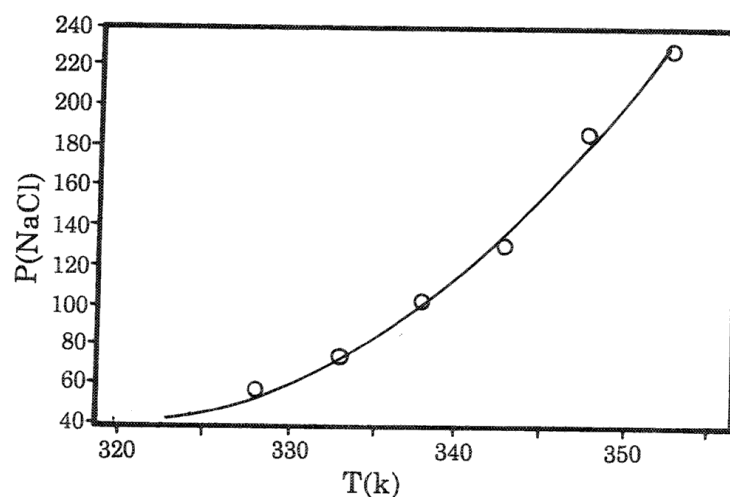
(三)電解質非揮發性溶液

(本實驗作者共做有NaCl 0.1m(1 ℓ) , 硝酸鈉0.1m(1 ℓ) , 但因限於篇幅 , 僅列出NaCl 0.1m(1 ℓ)為代表)

1.NaCl 0.1(1 ℓ)

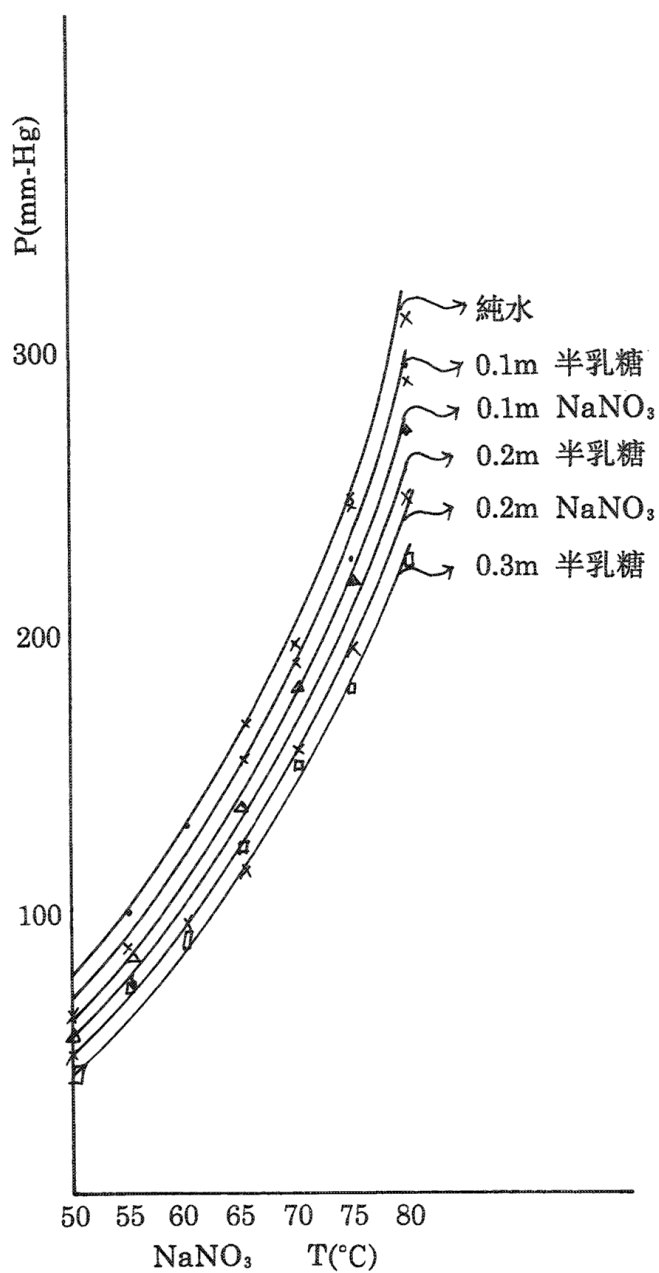
t(c)	T(k)	V(ml)	P(air)	P(NaCl)	1/T	logP(NaCl)	V(未校正)ml
80.00	353.00	7.65	533.73	230.77	0.0028	2.36	7.70
75.00	348.00	6.96	578.33	186.17	0.0029	2.27	7.00
70.00	343.00	6.26	633.76	130.74	0.0029	2.12	6.30
65.00	338.00	5.91	661.51	102.99	0.0030	2.01	5.95
60.00	333.00	5.61	686.57	77.93	0.0030	1.89	5.65
55.00	328.00	5.37	706.49	58.01	0.0030	1.76	5.40
50.00	323.00	5.17	722.63	41.87	0.0031	1.62	5.20

大氣壓力 : 764.5mm-Hg $N_{(air)} = 0.0001856\text{mole}$ $0^{\circ}\text{C} = 4.13\text{ml}$



表三 0.1m NaCl溶液在不同溫度下的蒸氣壓及其作圖
NaCl和NaNO₃的解離圖

(因限於篇幅 , 所以實驗所得之數據將不予列出)



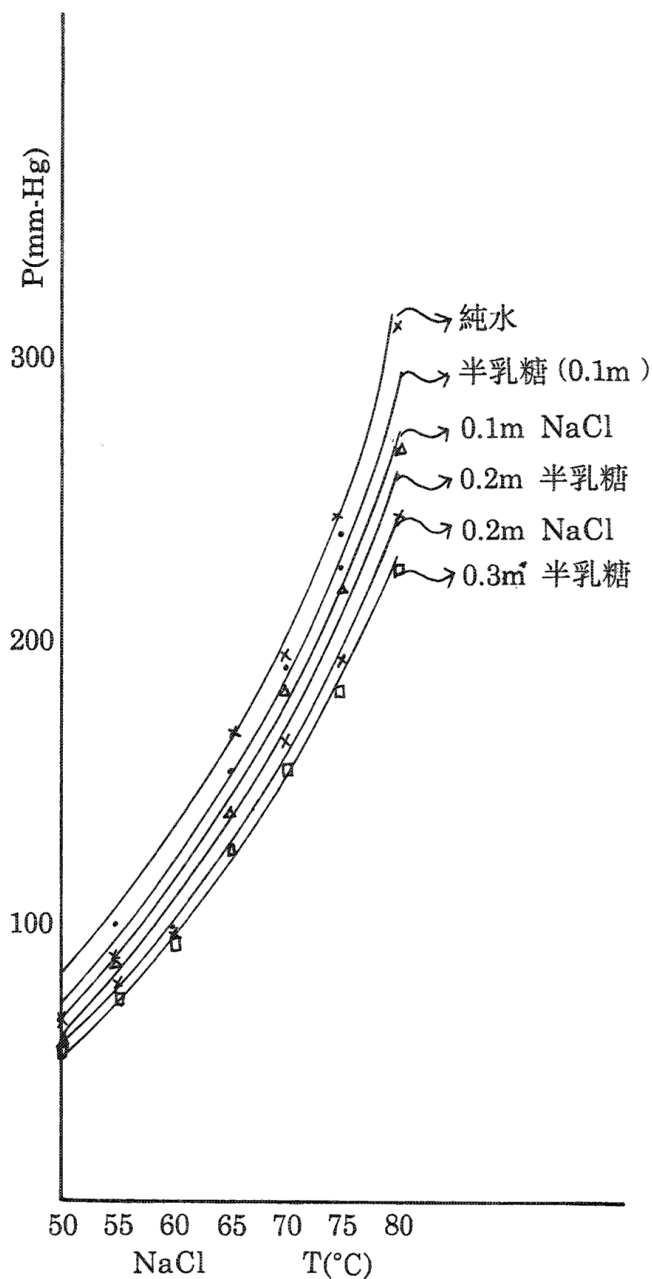
依內插法求NaCl之解離度

$$\frac{4}{10} = \frac{x}{0.1} \Rightarrow x = 0.01$$

$$(0.1 + 0.04) = m(1 + \alpha) \\ = 0.1(1 + \alpha)$$

$$1.4 = 1 + \alpha \quad \therefore \alpha = 0.4$$

$\Rightarrow$ 解離度 40 %



依內插法求NaNO₃之解離度

$$\frac{6}{11} = \frac{x}{0.1} \quad x = 0.055$$

$$(0.1 + 0.055) = m(1 + \alpha) \\ = 0.1(1 + \alpha)$$

$$1.55 = 1 + \alpha \Rightarrow \alpha = 0.55$$

$\Rightarrow$ 解離度 55 %

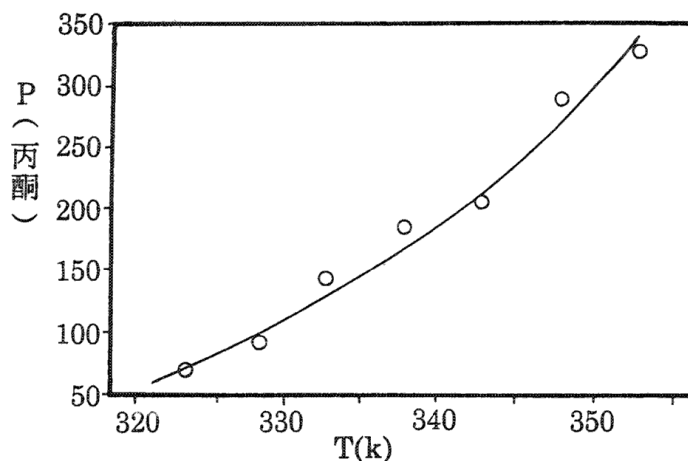
(四)非電解質揮發性溶液

(本實驗作者共做有丙酮0.1m(1ℓ)及乙醇0.1m(1ℓ)，但因篇幅有限，僅列出丙酮0.1m(1ℓ)為代表)

1.丙酮0.1m(1ℓ)

t(c)	T(k)	V(ml)	P(air)	P(丙酮)	1/T	logP(丙酮)	V(未校正)ml
80.00	353.00	8.77	436.87	327.63	0.0028	2.52	8.60
75.00	348.00	7.96	474.85	289.65	0.0029	2.46	7.80
70.00	343.00	6.68	557.35	207.15	0.0029	2.32	6.55
65.00	338.00	6.32	580.23	184.27	0.0030	2.27	6.20
60.00	333.00	5.81	621.79	142.71	0.0030	2.15	5.70
55.00	328.00	5.30	671.35	93.15	0.0030	1.97	5.20
50.00	323.00	5.05	694.50	70.00	0.0031	1.85	4.95

大氣壓力：764.5mm-Hg $N_{(air)}=0.0001742\text{mole}$ $0^{\circ}\text{C}=3.82\text{ml}$



表四 0.1m丙酮溶液在不同溫度下的蒸氣壓及其作圖

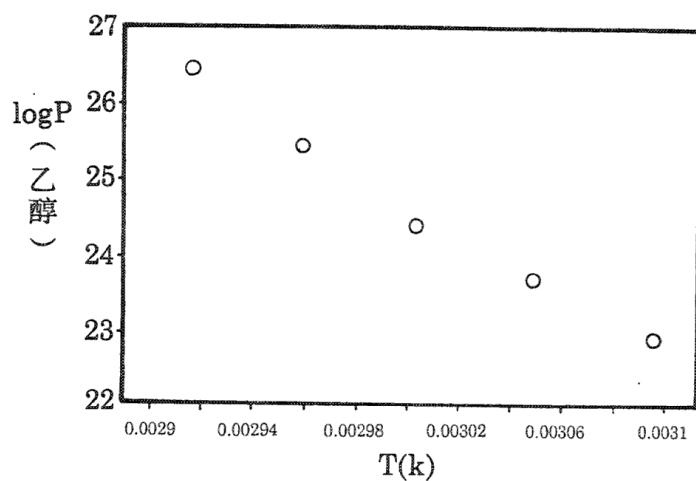
(五)純揮發性溶液

1.純乙醇

t(c)	T(k)	V(ml)	P(air)	P(乙醇)	1/T	logP(乙醇)	V(未校正)ml
70.00	343.00	12.47	323.85	441.65	0.0029	2.65	12.40
65.00	338.00	9.56	446.55	348.95	0.0030	2.54	9.50
60.00	333.00	7.95	493.51	271.99	0.0030	2.43	7.90
55.00	328.00	7.24	533.36	232.14	0.0030	2.37	7.20
50.00	323.00	6.64	572.97	192.53	0.0031	2.28	6.60

大氣壓力：765.5mm-Hg $N_{(air)}=0.0001890\text{mole}$ $0^{\circ}\text{C}=4.2\text{ml}$

表五 純乙醇在不同溫度下的蒸氣壓



圖五 純乙醇對logP作圖

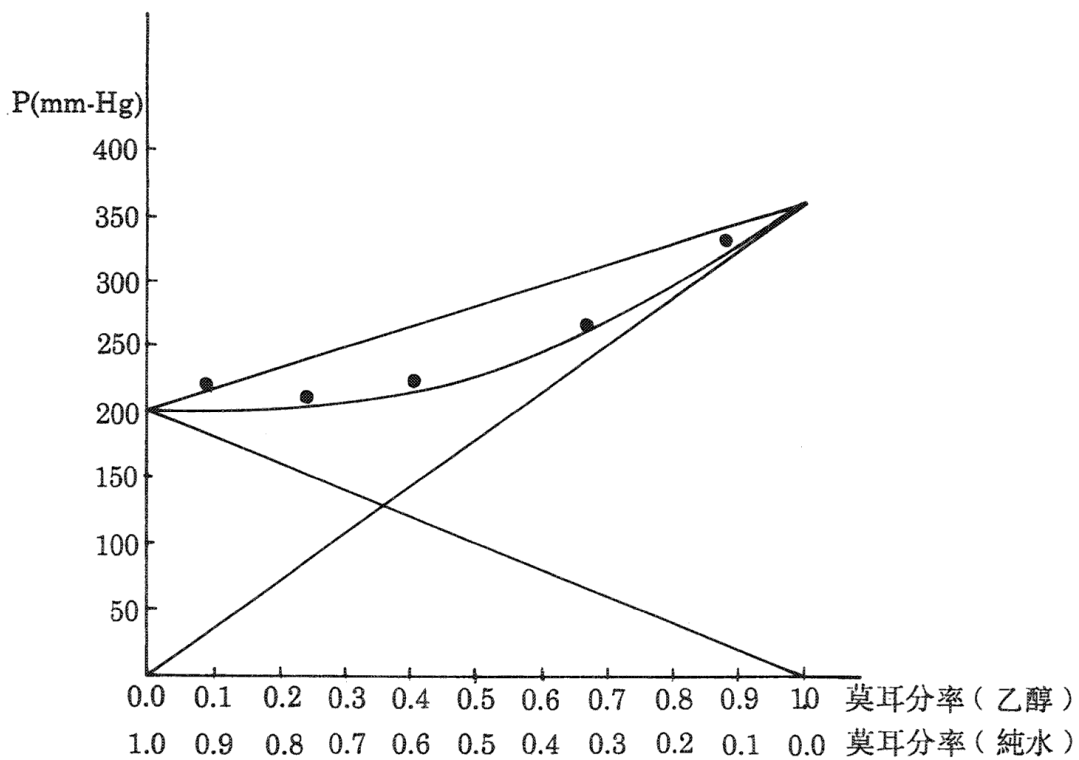
由圖五得知

$$\text{斜率} = -1987.0826 \quad \Delta H = 9092.89$$

$$\text{誤差} = \frac{9220 - 9092.89}{9220} \times 100\% = 1\%$$

乙醇對水的負偏差圖

70°C 361.65 339.21 265.83 232.21 217.15 215.71



六、討 論

- (一)在實驗過程中，我們將溶液加熱至 80°C 後，就不再加熱，是因若將水溶液升高至 80°C 以上後，水蒸氣的蒸發量過多，會使濃度改變而影響溶液的蒸氣壓。
- (二)因為大氣壓力的測量及實驗過程中，加熱系統的温度控制不夠穩定，因此與理論值仍有偏差。
- (三)當我們測量空氣柱體積時，因拉起量筒，温度陡然下降，體積迅速改變，不易觀察，所以我們希望能在恆溫槽中改善。
- (四)由於數據較多，計算比對較多，所以我們學習使用LOTUS1-2-3及Windows-Word，使我們對電腦產生莫大的興趣。

七、結 論

- (一)由實驗(一)得知，此簡易的實驗，雖然不能完全符合理論值，但是相差不遠（誤差為4.12%），且其易於操作，可提供高中實驗課本，作為「簡易溶液蒸氣壓測定」的參考。
- (二)由實驗(二)得知，含非揮發性非電解質的溶液，其濃度相同，温度對蒸氣壓的圖形亦相同，此即可印證拉午耳定律，使同學清楚了解非揮發性非電解質溶液的蒸氣壓下降量。
- (三)由實驗(三)得知， NaCl 及 NaNO_3 在溶液中有解離現象，觀察其圖形，我們可求得其解離度分別為40%，55%，且解離度隨温度上升而增加，濃度增加而減少，此可使我們對非揮發性電解質的解離現象，有進一步的認識。
- (四)由實驗(四)得知，當溶液加入揮發性溶質時，溶液蒸氣壓雖會上升，但不完全符合理論值，因此不能形成理想溶液。（查資料知其有氫鍵引力存在）
- (五)由實驗(五)得知，純乙醇的蒸發熱 ΔH 為9092.89，誤差為1%。
- (六)由實驗結果綜合得知，此簡易裝置，不僅能測得純水的蒸發熱，也能測得同濃度非揮發性非電解質溶液及同濃度非揮發性電解質溶液的蒸氣壓。
- (七)經過這次的科展，使我們對課本第五章溶液有明確的了解與認識。如果實驗可行，我們也期望它能列入化學課程中，配合第五章讓高二同學一起來作，相信能收到更具體的效果。

八、參考文獻

- (一)物理化學 黃定石着
- (二)細說化學 薛勝雄着
- (三)化學上冊 穆第慕着

評 語

本研究設計一種測定溶液蒸氣壓的簡易方法，構想良好且實用，可供修訂實驗教材之參考甚具價值。不過下列兩點疏忽應改進：

- (1)蒸氣壓是一個平衡的問題，每一測定應在平衡時始可測定（恆溫須維持一段時間）
- (2)實驗開始時溶液應去氣（空氣）。