

中華民國第42屆中小學科學展覽會

∴∴ 作品說明書 ∴∴

高中-化學科

科 別：化學科

組 別：高中組

作品名稱：以自製式裝置探討兩成分系活性係數與蒸氣壓及拉午耳
定律的偏差

關 鍵 詞：拉午耳定律、分壓、活性係數

編 號：040201

學校名稱：

國立臺南第一高級中學

作者姓名：

林京璋、嚴亮宇

指導老師：

鄧明聖、陳立偉



以自製式裝置探討兩成份系活性係數與蒸氣壓及拉午耳定律的偏差

一、摘要

在本次的實驗中，我們藉由拉午耳定律的公式及一條由作者從實驗中推論而得的公式，可以簡單的求出不同溶液的分壓。我們只需要一個自製式的簡易裝置，在裝置底下放置被測量的溶液，並密封使其成為封閉系統，其頂端為一銅箔，在銅箔上使用適合的溶液，藉由上方溶液蒸發量與下方不要放置溶液蒸發量的差異之值比較，即可求出其下方兩種成份系的溶液中各種溶液在不同莫耳分率下的分壓以及能量的傳遞，雖然會有誤差的存在，但比照一般利用光譜法來測量的方式，成本卻降低很多，且經由公式，也可估計各點的活性係數，比之以往簡易很多，因此可當作針對的高中生示範教學及教具，使同學更能了解兩成份系非理想溶液在拉午耳定律中之差別。

二、研究動機

看到學長的作品「不規則中的秩序-探討拉午耳定律的偏差」中所提到，在非理想狀態之下，拉午耳定律所產生的正負偏差，要測得不同溶液的分壓大致有三種：(一)平均分子量法(二)光譜法(三)純化法，不過這些方法中，都各有其缺點，不是誤差太大，便是學校的設備不夠，作者曾經做過一件觀察，就是將塑膠杯底部切除，套上保鮮膜，然後加水，底下再放置不同的液體，經過一段時間之後，再測量其蒸發量，筆者發現：在不同的液體上，水的蒸發量也會不同，這似乎意味著，不同的液體，其氣態分子撞擊杯底而傳遞過去的能量會不同，進而設計我們的實驗。

三、研究目的

利用氣態分子撞擊杯底造成能量傳遞的現象，設計一簡易的方法，求出一條能量傳遞的關係式配合拉午耳定律，求取不同組成在溶液中各成分所佔分壓，並進一步解出活性係數，及探討分子間作用力對蒸氣壓的影響。

四、研究原理

1、拉午耳定律(Raoult's law)

$$P = X_A P_A + X_B P_B$$

P 表總壓

X_A 、 X_B 表二成分溶液組成之莫耳分率

P_A 、 P_B 表組成分純物質態之蒸氣壓

2、利用不同液體不同比例混合，其能量傳遞的差異，便可間接求出其分壓。

由能量傳遞求得分壓的方式：

(1)先求出兩種不同液體 A、B 其在純溶液時，上方液體所獲得額外傳遞之能量

E_A 、 E_{B_0}

(2)再由實驗中求得 A、B 當時溫度的蒸氣壓 P_A 、 P_{B_0}

(3)利用下列兩條方程式：

$$(甲) \quad P = k_A \cdot P_A + k_B \cdot P_B$$

$$(乙) \quad E = \frac{k_A^2}{(k_A + k_B) \cdot X_A} \cdot E_A + \frac{k_B^2}{(k_A + k_B) \cdot X_B} \cdot E_B$$

P 表總壓、 E 表總能量

k_A 、 k_B 表液體蒸氣在全部氣體中所佔的一個比例數 x_A 、 x_B 表所調配之莫耳分率由於 P 、 E 、 E_A 、 E_B 皆可由實驗中求得，而 P_A 、 P_B 、 x_A 、 x_B 為已知數，故可解出 k_A 、 k_B 。則液體 A、B 之分壓為： $k_A \cdot P_A + k_B \cdot P_B$

(註)

- (1) 因為實驗的溶液，大部分為非理想溶液，其混合蒸氣壓會有正負偏差的產生因此研究者在(甲)式便假設了兩個比例數 k_A 、 k_B ，如果為理想溶液，則 k_A 、 k_B 值等於莫耳分率 x_A 、 x_B ；若為正偏差，則 k_A 、 k_B 大於 x_A 、 x_B ；若為負偏差，則 k_A 、 k_B 小於 x_A 、 x_B 。(k_A 、 k_B 值大約在 0~2 之間)
- (2) 在實驗的的過程中，研究者發現能量的傳遞，與蒸氣的熱容量存在一定的關係，即傳遞的能量與熱容量大小成正比，因此(乙)式中出現

$$\frac{k_A}{x_A \cdot (k_A + k_B)}、\frac{k_B}{x_B \cdot (k_A + k_B)}$$

即為液體 A 與 B 之蒸氣熱容量增加的比例，

再將其乘上各在全部蒸氣中所含的比例數 k_A 、 k_B ，即得能量傳遞之關係式。

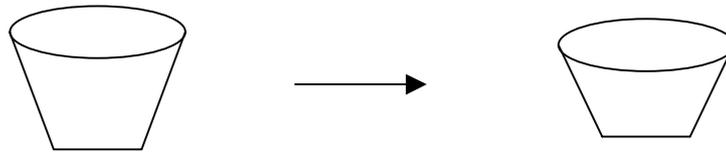
五、研究器材

- 1、塑膠杯、燒杯、量筒、滴管、低溫恆溫槽、濕度計、電子天平、壓力感測器、雙極電源供應器、保麗龍、凡士林
- 2、蛋膜、鋁箔紙、玻璃紙、保鮮膜、銅箔
- 3、酒精、水、甲苯、苯、氯仿、丙酮

六、研究過程與方式

1、測量蒸發量與能量傳遞之方法：

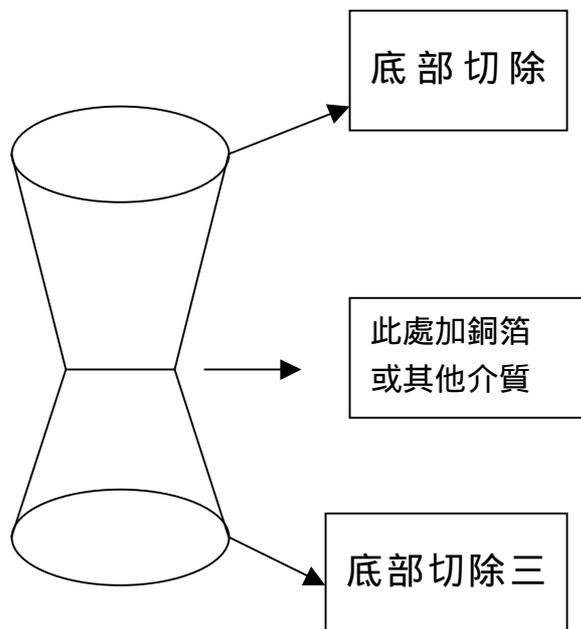
(1)取兩個塑膠杯，將其中一個底下 1 cm 地方切除，再將另外一個底下 3 cm 處切除。如下圖一切法：



圖一

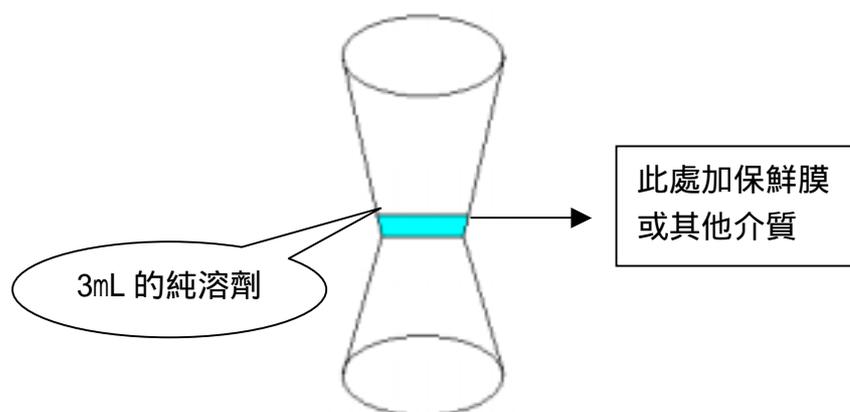
(2)將底部切除 1cm 的塑膠杯底下黏上所需之介質(銅箔..)，再和另一個塑膠杯套在一起，可在杯子內部塗上一層凡士林，防止液體外漏。形如下圖

二：



圖二

(3)在各介質上各加入 3mL 的水,放入溫度為 25 之恆溫箱中,隔兩小時後,測量其蒸發量。(下圖三)

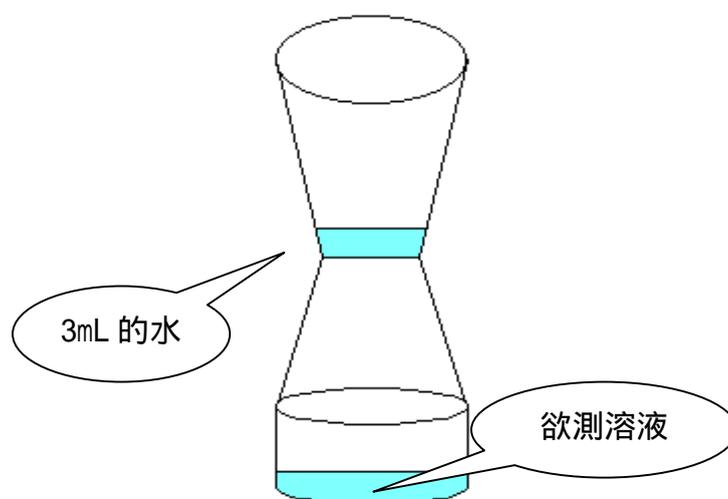


圖三

註：有氫鍵的溶液，用水當測量能量的媒介，無氫鍵者

用甲苯或丙酮等純液體當能測量能量的媒介。

(4)仿照上列的步驟,此次將介質下方放上不同的液體或溶液,並密封起來,隔兩小時後,測量其蒸發量。如圖四



圖四

(5)比較其相對蒸發量即得額外蒸發量。

計算方法：

1 先用電子天平量出實驗前的總重 W_1 。

2 再量出實驗後重量 W_2 。

3 小心將介質下凝結的液滴擦掉，再一次測量其重量 W_3 。

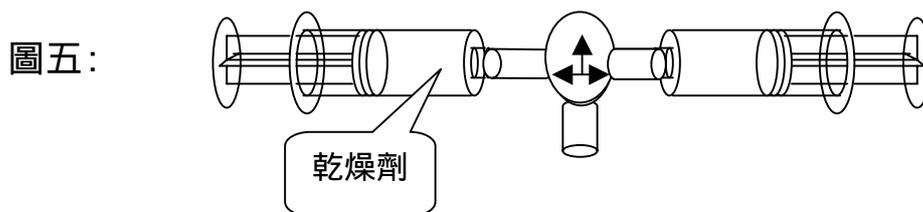
4 利用 $W_2 - W_3$ 得鋁箔(銅箔)下方的凝結水量。

5 蒸發水量 = $W_1 - W_2 +$ 凝結水量。

6 由參考資料上找到當時溫度水對應的蒸發熱，再將其與額外蒸發量相乘得其所傳遞之總能量。

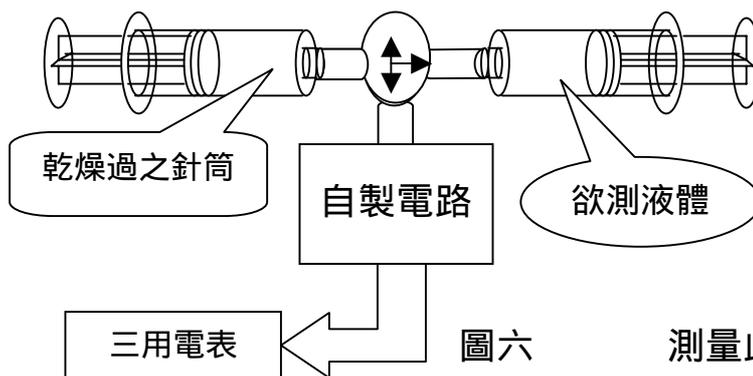
2、由壓力感測器求得蒸氣壓方法：

(1)此實驗裝置需要用到自製電路板，先將一針筒做乾燥，方法是：在一針筒中倒入乾燥劑，使針筒中空氣乾燥，之後再將乾燥空氣打入另一針筒中，如下



圖五

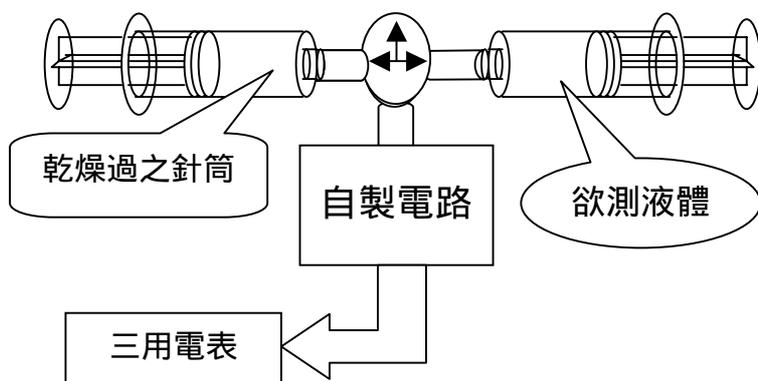
(2)接下來將一針筒裝入欲測之溶液，使實驗圖如下圖六：



圖六

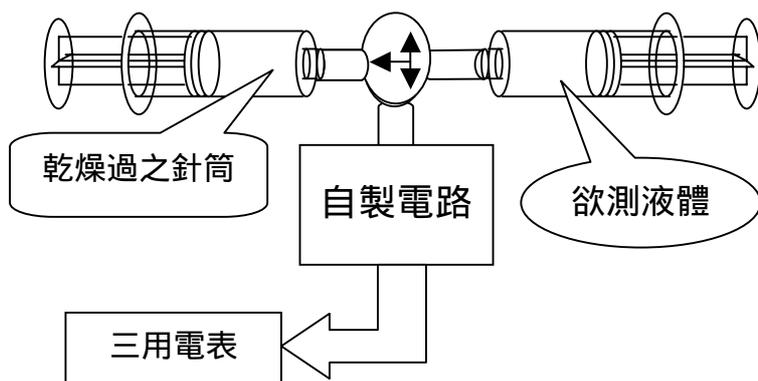
測量此時的電壓。

(3) 再將實驗裝置改成下圖七，然後慢慢將欲測之液體擠入乾燥過的針筒中，同時將此針筒向後拉出與液體相同之體積。



圖七

(4) 將實驗裝置改成下圖八，測量此時的電壓



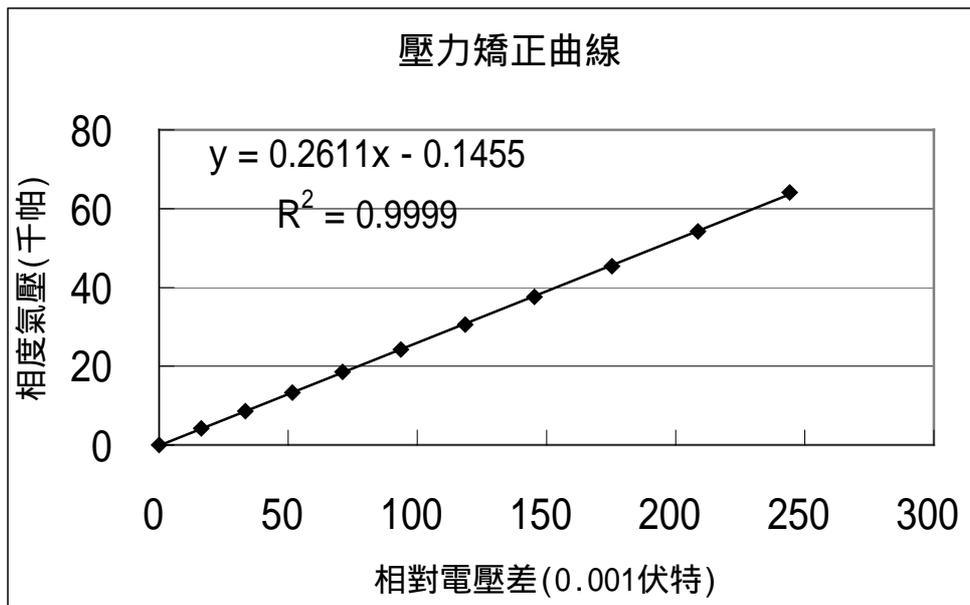
圖八

(5) 將兩電壓相減，所得之電壓差再根據壓力矯正曲線，便可求得其蒸氣壓。

(6) 下表一及圖九便是研究者所做之壓力矯正曲線：

蒸氣壓(千帕)	4.19	8.56	13.33	18.54	24.27
相對電壓差 (0.01 伏特)	16.30	33.40	51.60	71.10	93.60
蒸氣壓(千帕)	30.59	37.60	45.41	54.18	64.10
相對電壓差 (0.01 伏特)	118.55	145.30	175.40	208.60	244.20

表一



圖九

七、研究結果

- 1、下表二為研究者為求出能量傳遞效果最明顯且較佳所進行之實驗。(實驗的環境:25 下,介質下方的液體為水)

杯蓋材質	原重	蒸發後重	凝結量	蒸發量
保鮮膜	3.00	2.65	0.05	0.40
鋁箔紙	3.00	2.40	<0.01	0.60
銅箔	3.00	2.24	<0.01	0.76
蛋膜	3.00	2.75	0.06	0.31

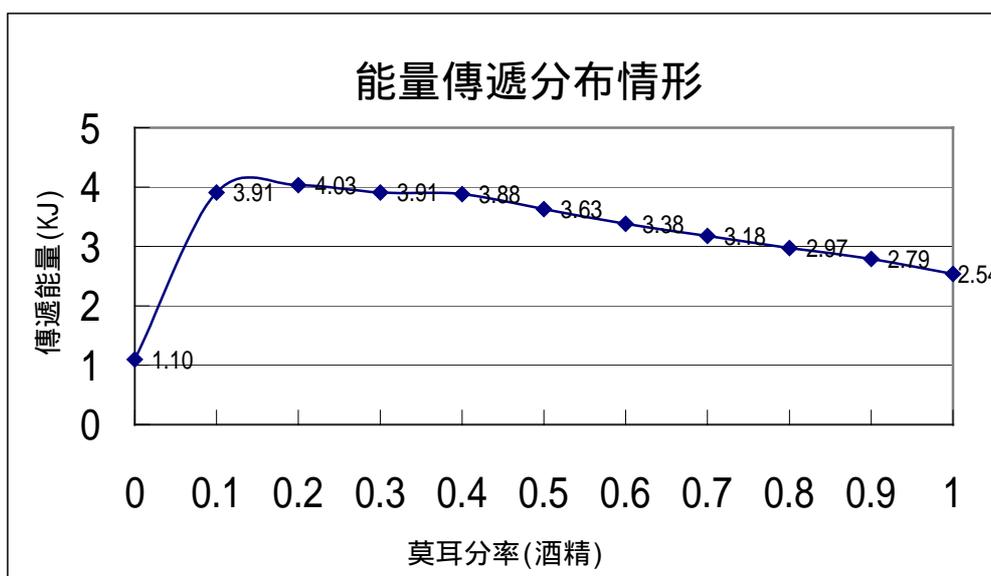
表二

從表二中顯示,水蒸氣分子撞擊不同的介質時,以銅箔所傳遞過去之能量最為明顯,且其介質下之凝結量也極少,產生液滴對能量傳遞造成影響最小,因此研究者便打算利用此來進行實驗。

2、下表三與圖十為酒精與水依不同莫耳分率調配，所獲得能量傳遞情形。

酒精 (莫耳分率)	水 (莫耳分率)	額外蒸發量(g)	能量傳遞(KJ)
0.0	1.0	0.45	1.10
0.1	0.9	1.60	3.91
0.2	0.8	1.65	4.03
0.3	0.7	1.61	3.92
0.4	0.6	1.59	3.88
0.5	0.5	1.49	3.62
0.6	0.4	1.39	3.38
0.7	0.3	1.30	3.17
0.8	0.2	1.22	2.97
0.9	0.1	1.14	2.79
1.0	0.0	1.04	2.54

表三

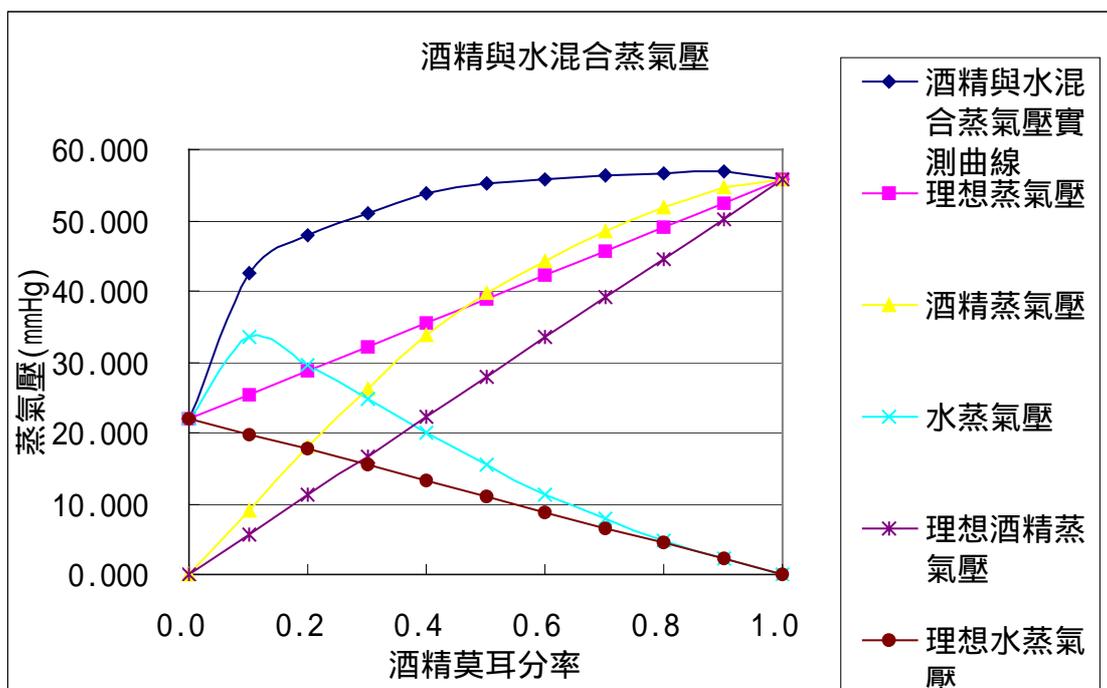


圖十

3、下表四與圖十一是研究者根據不同莫耳分率調配而成酒精與水混和液相對電壓,在將其乘上壓力矯正曲線所得公式,即可得其蒸氣壓。

水(莫耳分率)	酒精(莫耳分率)	相對電壓 (0.001 伏特)	蒸氣壓(千帕)
1.00	0.00	11.82	2.94
0.90	0.10	22.42	5.71
0.80	0.20	25.14	6.42
0.70	0.30	26.70	6.83
0.60	0.40	27.90	7.14
0.50	0.50	28.55	7.31
0.40	0.60	28.93	7.41
0.30	0.70	29.20	7.48
0.20	0.80	29.35	7.52
0.10	0.90	29.44	7.54
0.00	1.00	29.05	7.44

表四



圖十一

4、根據以上的結果再加上研究原理中的方程式，即可解出水與酒精在不同莫耳分率下其所佔有之分壓。

酒精 (莫耳分 率)	水 (莫耳分 率)	K_A	K_B	$P_A^*(\text{mmHg})$	$P_B^*(\text{mmHg})$	$P(\text{總壓})$	K_A+K_B
0	1	0.000	1.000	0.000	22.050	22.050	1.000
0.1	0.9	0.161	1.519	8.973	33.498	42.471	1.680
0.2	0.8	0.326	1.345	18.163	29.646	47.809	1.670
0.3	0.7	0.471	1.120	26.254	24.685	50.939	1.590
0.4	0.6	0.608	0.902	33.926	19.889	53.816	1.510
0.5	0.5	0.711	0.699	39.657	15.420	55.077	1.410
0.6	0.4	0.794	0.516	44.288	11.384	55.673	1.310
0.7	0.3	0.868	0.362	48.434	7.982	56.417	1.230
0.8	0.2	0.929	0.221	51.838	4.873	56.711	1.150
0.9	0.1	0.979	0.101	54.634	2.225	56.859	1.080
1	0	1.000	0.000	55.800	0.000	55.800	1.000

表五

5、由於水和酒精為一非理想溶液，而對於一個非理想的溶液，拉午耳定律有一個極限，只有當 $\chi_A \rightarrow 1$ 時， $P_A \rightarrow \chi_A P_A^*$ ，因此我們可利用活性係數來表示，即：

$$P_A^* = \gamma_A \chi_A P_A$$

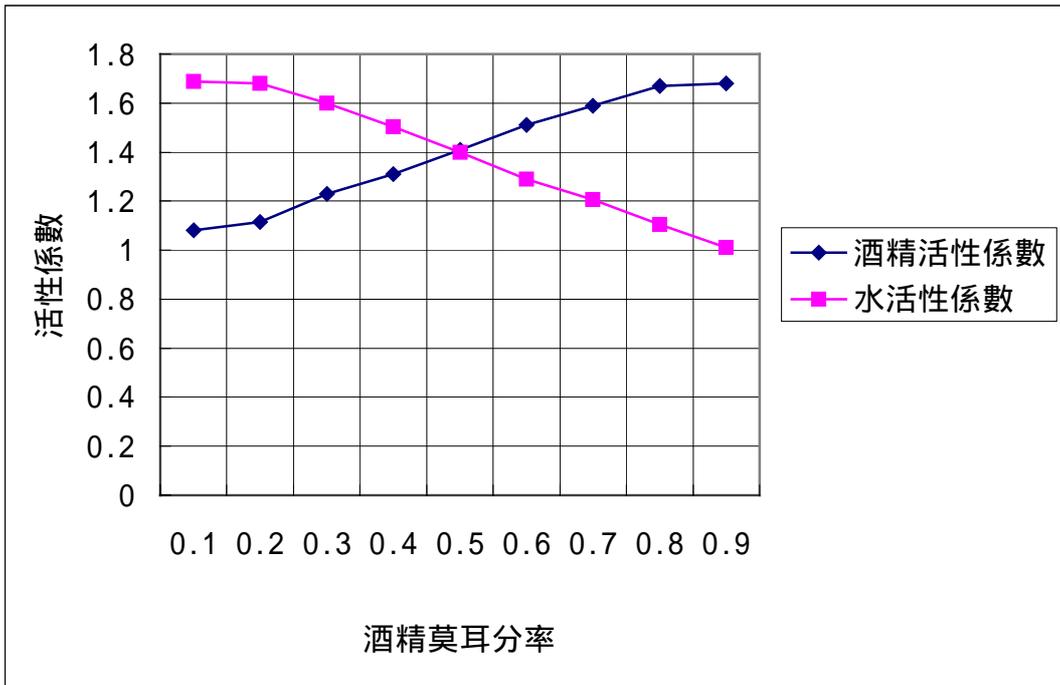
$$P_B^* = \gamma_B \chi_B P_B$$

P_A^* 表液體 A 之分壓 P_B^* 表液體 B 之分壓

γ_A 表液體 A 之活性係數 γ_B 表液體 B 之活性係數

χ_A 、 χ_B 表液體 A、B 之莫耳分率

下圖十二為酒精與水在不同莫耳分率時之活性係數

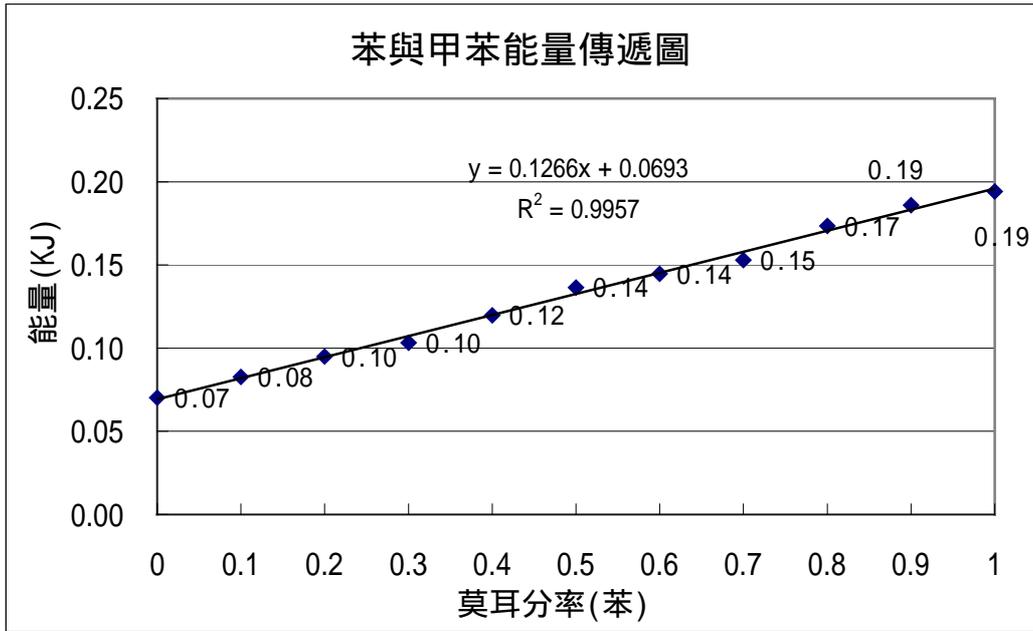


圖十二

6. 下表六與圖十三為苯與甲苯之依不同莫耳分率調配之能量分布圖：

苯(莫耳分率)	甲苯(莫耳分率)	額外蒸發量(g)	能量傳遞(KJ)
0	1	0.17	0.07
0.1	0.9	0.20	0.08
0.2	0.8	0.23	0.10
0.3	0.7	0.25	0.10
0.4	0.6	0.29	0.12
0.5	0.5	0.33	0.14
0.6	0.4	0.35	0.14
0.7	0.3	0.37	0.15
0.8	0.2	0.42	0.17
0.9	0.1	0.45	0.19
1	0	0.47	0.19

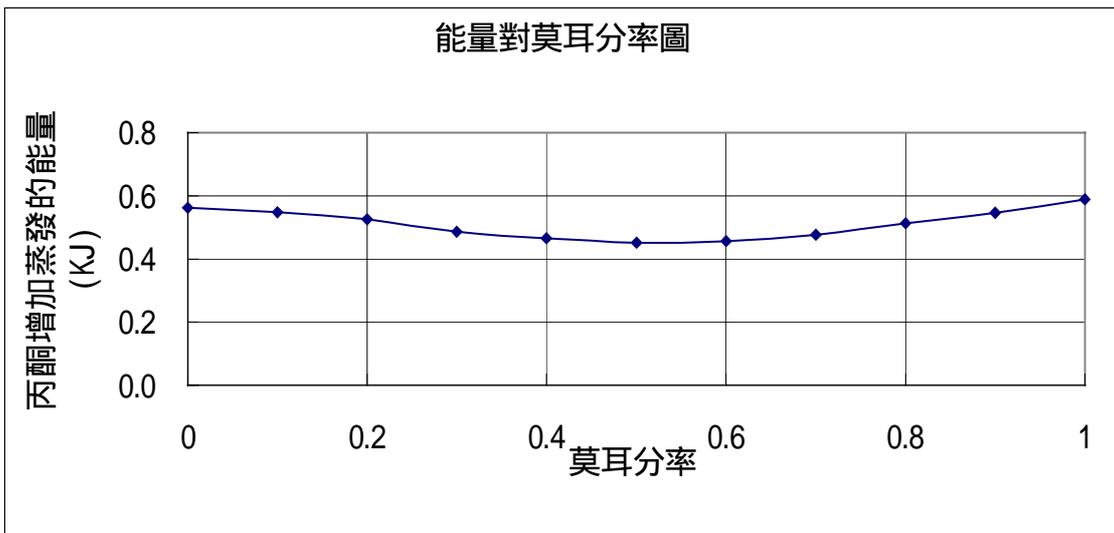
表六



圖十三

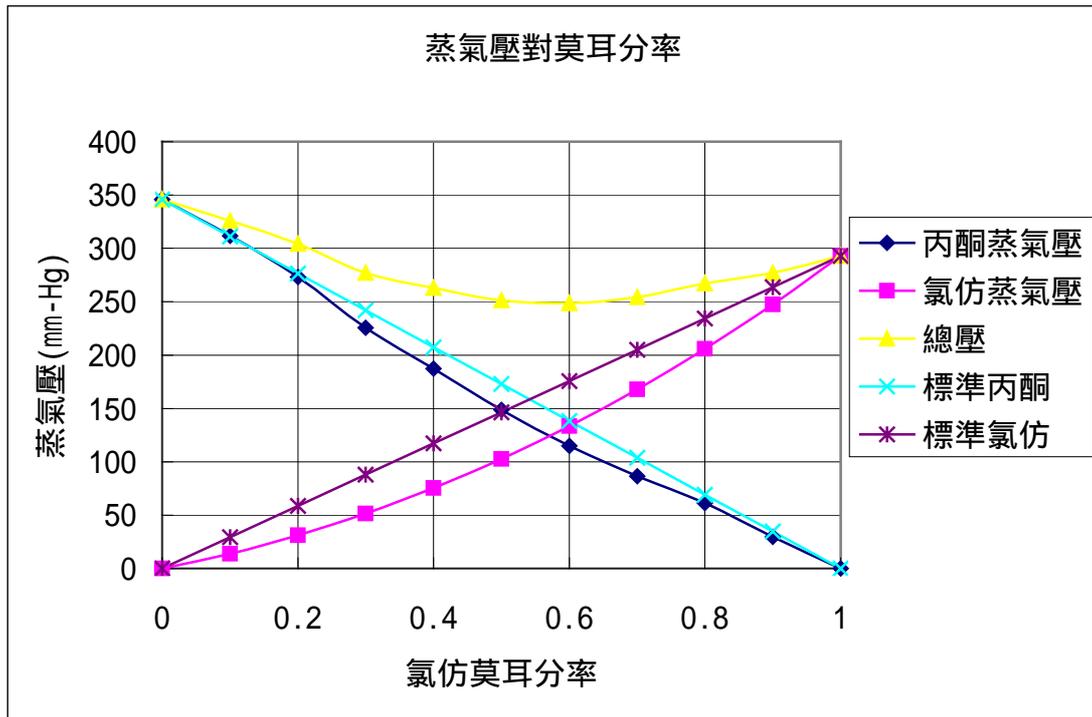
註:由於甲苯揮發性大, 因此以 15 分鐘為間隔作測量,其餘條件與上方相同。

7、下圖十四為氯仿與丙酮蒸發量對莫耳分率之關係圖



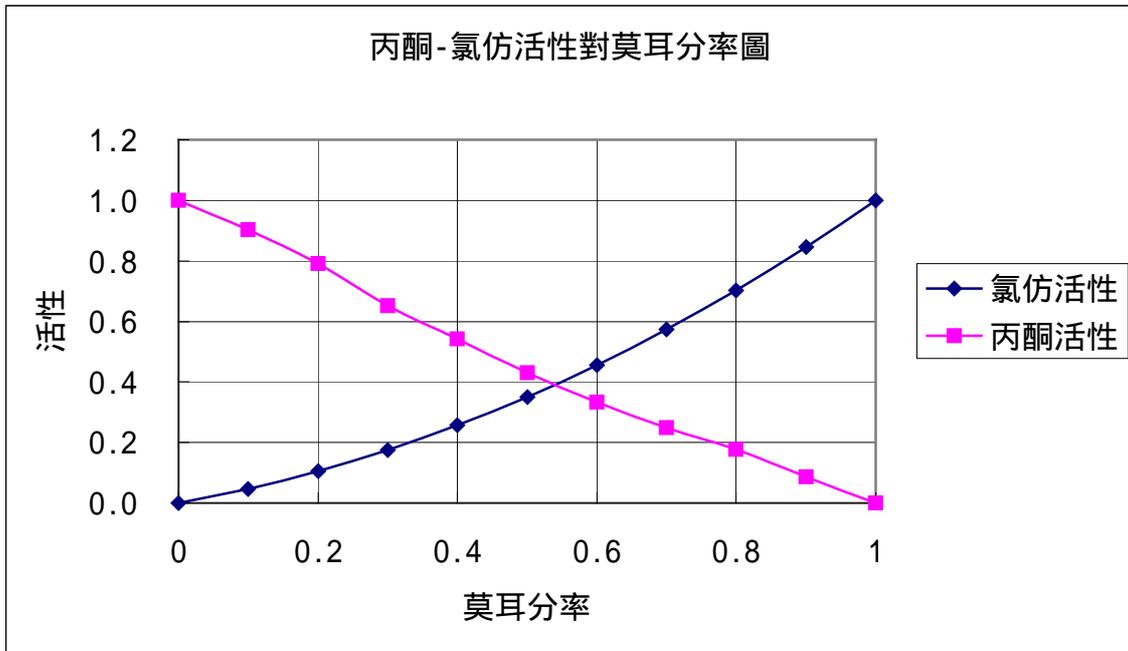
圖十四

8、下圖十五為不同莫耳分率時丙酮跟氯仿個別的分壓跟總壓之圖



圖十五

9、下圖十六為丙酮跟氯仿不同莫耳分率下活性係數之圖



圖十六

10、下表七為恆溫系統與絕熱系統之比較：

水(莫耳分率)	酒精(莫耳分率)	額外蒸發量(g)	傳遞之能量(KJ)
1	0	0.01	0.02
0.9	0.1	0.00	0.00
0.8	0.2	0.00	0.00
0.7	0.3	0.01	0.02
0.6	0.4	<0.01	0.01
0.5	0.5	0.01	0.02
0.4	0.6	0.00	0.00
0.3	0.7	<0.01	0.00
0.2	0.8	0.01	0.01
0.1	0.9	0.00	0.00
0	1	0.01	0.02

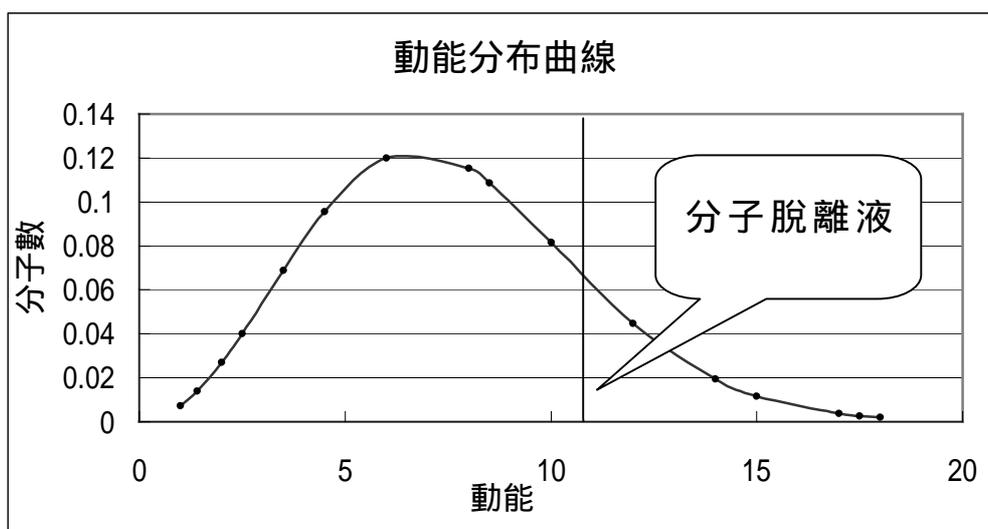
表七

註：實驗條件同為 25 °C 下，介質上方液體為水，而介質下方水與酒精溶液之容器外加保麗龍，隔絕與外界熱之交換。

八、討論與結論

- 1、在恆溫系統之下，氣態分子會不斷撞擊介質面，產生冷凝，或作非彈性碰撞，而將其能量傳遞至上方之液體，且可由外界不斷的吸收熱量，故而能不斷的碰撞介質面，造成能量的傳遞，不同氣態分子，其吸熱的效率不同，所以傳遞的能量也不同，由表七之實驗結果可知，在一絕熱系統下，由於介質下液體之氣態分子無法由空氣中繼續吸收熱量，因此在碰撞介質面之後，就直接凝結成液滴，無法繼續經由碰撞介質面來傳遞能量，故其額外蒸發量十分的微小；這可以進一步驗證實驗之可行性。

- 2、由表三中可發現,酒精所能傳遞過去的能量,大約為水的 2.3 倍,而酒精的蒸氣壓也大約為水的 2.5 倍,這似乎意味著能量的傳遞與液體蒸氣壓有一定的關係。而在表六中又可發現到,雖然苯與甲苯之蒸氣壓遠大於水和酒精,但能量的傳遞關係卻相差不遠;綜合這兩點研究者發現到,液體能量的傳遞,除了與空間中所佔有的分子數(蒸氣壓)有關外,還與液體分子離開液面時之動能有關,而水與酒精間具有氫鍵,因此離開液面時所需的能量也較大,而苯與甲苯不具氫鍵,離開液面所需的能量也因而較小,故在兩種因素下,其能量之傳遞相差不大。下圖十七乃根據 Maxwell-Boltzmann 's distribution law 所畫出的略圖:



圖十七

- 3、由圖十一中觀察到酒精莫耳分率 0.4 之後所佔之分壓驟降,其可能的原因是水分子具有兩個氫鍵,而酒精只具有一個氫鍵,因此在水的比例高時,加入酒精,便破壞了水分子的二氫鍵系,平均鍵數減少,分子間作用力減弱,水分子便易於脫離液面,形成氣態分子;而等水分子比例降低時,其對於分

子間作用力影響便減少，因而曲線逐漸接近於平緩，不過整體而言，酒精與水分子之間的作用力皆減弱，而形成正偏差。

- 4、從圖十三中可看出，苯與甲苯之能量傳遞幾成線性分布，而資料顯示苯與甲苯為近乎理想溶液，因此空氣中所佔之比例數也近乎原所調配的莫耳分率筆者將實驗結果代入研究原理中之兩條方程式，解出之 k_A 、 k_B 值，也近乎原所調配之莫耳分率，由此可知此一實驗裝置不管在理想或者非理想的溶液中，皆可進行。
- 5、本次實驗研究者利用一個十分簡單的裝置，便可測出各點的分壓，雖然會有誤差的存在，但比照一般利用光譜法來測量的方式，成本卻降低很多，且由圖十二之公式，也可估計各點的活性係數，比之以往簡易很多，因此可當作針對的高中生示範教學及教具，使同學更能了解兩成分係非理想溶液在拉午耳定律中之差別。
- 6、在測量水蒸氣壓實驗時，曾有好一段的時間沒有辦法量出水之飽和蒸氣壓，而當時研究者所採用之乾燥劑為硫酸鈣，後來經過查閱書籍後才發現到硫酸鈣之乾燥效果不如預期，其乾燥程度僅能到 $0.003\sim 0.3\text{mg/L}$ (含水量)，因此後來採用十氧化四磷(其乾燥效果可到 $<0.000025\text{ mg/L}$) 才順利測出水之蒸氣壓。
- 7、在測量能量傳遞的實驗中，介質上方液體的選擇也非常重要，研究者在進行苯與甲苯、氯仿與丙酮能量傳遞之實驗時，介質上方液體本來是採用水來作媒介，結果所測出之額外蒸發量卻微乎其微，最後改用甲苯、丙酮，才

測量出其能量傳遞之差異,而此一情形可利用上圖十七來作解釋,水分子之間由於具有氫鍵,因此其要汽化離開液面所須之最低動能便較大,由圖十五中可觀察到這些分子數佔整體比例十分小,因此如果底下之溶液之分子間作用力小,則液體分子脫離液面時之動能也相對減少,故在撞擊介質面時,其能量傳遞也少,故不易測出額外傳遞的能量。

- 8、 之前使用鋁箔時,由於會被丙酮腐蝕而且容易漏所以改用銅箔,並且在杯子內緣塗上凡士林隔絕丙酮,丙酮是極性凡士林是非極性,所以二者不會互相溶解,因此凡士林可以防止丙酮漏出杯外。

九、參考文獻

- 1、卓靜哲等著,物理化學,台北:三民出版社,1997
- 2、魏耀輝、謝魁鵬編著,最新生物化學實驗,藝軒出版社,1994, p.567
- 3、田福助等編譯,物理化學,高立圖書有限公司,1999
- 4、CRC handbook of chemistry and physics U.S.A : CRC Press 1999
- 5、IRAN、LEVINE , PHYSICAL、CHEMISTRY , McGraw-Hill , Inc ,
New York , 1987