

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：絕對零度的簡易求法

關 鍵 詞：絕對零度、飽和蒸氣壓、線性迴歸

編 號：040207

學校名稱：

國立三重高級中學

作者姓名：

陳治憲、林怡萱、陳 誠、陳國彬

指導老師：

邱智宏、謝進生



對零度的簡易求法

摘 要

利用燒杯、量筒、溫度計等簡易的實驗器材，藉由測量不同溫度下量筒內氣柱的體積，經過體積校正及線性迴歸等處理，可以求出絕對零度的攝氏溫度平均值為 -277.70 ± 6.95 ，和理論值比較，絕對誤差為 4.55 ，百分誤差為 1.7% 。由實驗結果發現：起始氣柱的體積愈大、讀取數據的溫度區間不超過 10 至 80 及使用降溫方式進行實驗，所得的數值較為準確，而且，無論使用空氣或氬氣進行實驗，所得的結果並沒有明顯的差別。

關鍵字：絕對零度、飽和蒸氣壓、線性迴歸。

一、研究動機

高中化學課本介紹查理定律時，提到理想氣體的體積和絕對溫度成正比(1-3)，並以作圖法推論絕對零度的攝氏溫度為 -273.15 。依據理論只要在定壓下準確地量取兩個不同溫度下定量氣體的體積，便能藉繪圖法以外插方式求出絕對零度的攝氏溫度，然而透過老師尋找相關的參考資料(4-8)，發現實際的作法有些須要量測氣體的壓力，設備昂貴、有些步驟繁複冗長、有些尚稱簡易但實驗結果誤差較大，因此引發同學想利用實驗室的現有器材，設計一簡易的實驗：在不同的溫度下，於水溶液中量取定量氣體的體積，來驗證查理定律、分壓定律及亞佛加厥定律，並求出似乎遙不可及的絕對零度。

二、研究目的

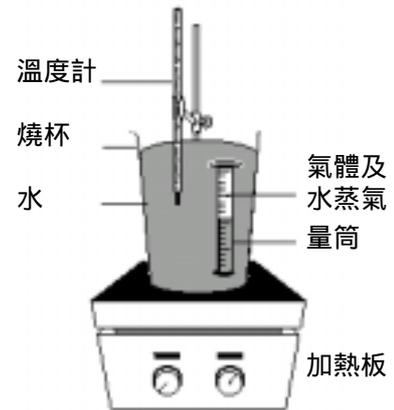
- 1、設計一簡易的實驗，藉以準確地求出絕對零度的攝氏度數。
- 2、設計一適當的實驗方法，藉以去除在水中做實驗水蒸氣所引入的實驗誤差。
- 3、不影響準確度的情況下，選擇最便宜、容易取得的氣體進行實驗。
- 4、找出最適宜的溫度區間進行實驗。
- 5、觀察起始氣柱的體積對實驗準確度的影響。

三、實驗步驟及原理

實驗的設計及進行步驟如下：

1、將 10mL 的量筒倒置入裝水的 2L 燒杯中，使用針筒將 3-5mL 的空氣注入裝滿水的量筒中。

2、將燒杯置於加熱板上，架好溫度計，裝置圖詳如圖一



3、加熱燒杯中的溶液至約 80 後，關閉電

圖一、實驗裝置圖

源，每下降 5 讀取並紀錄不同溫度下(有效數字至小數第一位)氣體的體積(有效數字至小數第二位)。亦可體積下降至整數值時，紀錄其體積及溫度。

4、使用 He 氣重複步驟 1-3。

依據理想氣體方程式，定壓、定量的氣體其體積和溫度的關如下：

$$T=mV \quad (m \text{ 為常數、} T \text{ 為凱氏溫度、} T=t+K \text{ 其中 } t \text{ 為攝氏溫度})$$

$$t=mV - K$$

因此只要依據一系列已讀取的氣體體積和溫度，將攝氏溫度 t (y 軸)對氣體體積(x 軸)作圖，再利用 Excel 軟體作線性迴歸，求出直線和 y 軸的截距(即氣體體積為零時的溫度)便能求出絕對零度。但是本實驗於水溶液中進行，不同溫度下水的蒸氣壓不同，所測量的體積並非乾燥氣體的真實體積。因此水蒸氣所引進的誤差，必須加以校正，其修正方法如下：

因為量筒內所有氣體的總壓($P_{\text{總}}$)等於乾燥氣體的蒸氣壓($P_{\text{氣體}}$)加上水的蒸氣壓($P_{\text{水}}$)，因此

$$P_{\text{氣體}} = P_{\text{總}} - P_{\text{水}} \quad (1)$$

定溫下依據分壓定律 $\frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{總}}} = \frac{P_{\text{水}}}{P_{\text{總}}} \Rightarrow V_{\text{水}} = V_{\text{總}} \left(\frac{P_{\text{水}}}{P_{\text{總}}} \right)$ (2)

由於乾燥氣體的體積($V_{\text{氣體}}$)等於總體積($V_{\text{總}}$)減去水蒸氣的體積($V_{\text{水}}$)

$$V_{\text{氣體}} = V_{\text{總}} - V_{\text{水}} \quad (3)$$

將(2)式代入(3)式

$$V_{\text{氣體}} = V_{\text{總}} - V_{\text{總}} \left(\frac{P_{\text{水}}}{P_{\text{總}}} \right) = V_{\text{總}} \left(\frac{P_{\text{總}} - P_{\text{水}}}{P_{\text{總}}} \right) \quad (4)$$

上式中不同溫度下水的飽和蒸氣壓可由查表得之，另外，量筒內氣柱的總壓($P_{\text{總}}$)幾等於大氣壓力，因此可由式(1)求得乾燥氣體的壓力($P_{\text{氣體}}$)，將(1)式代入(4)式得到下式

$$V_{\text{氣體}} = V_{\text{總}} \left(\frac{P_{\text{氣體}}}{P_{\text{總}}} \right) \quad (5)$$

根據上式只要量取總體積，便能求出乾燥氣體的體積。依據理想氣體方程

式： $T = \left(\frac{P}{nR} \right) V_{\text{氣體}}$ 其中 $T = t + K$ 所以 $t = \left(\frac{P}{nR} \right) V_{\text{氣體}} - K$

將(5)式換算所得乾燥氣體的體積當 x 軸對攝氏溫度(t)當 y 軸作線性迴歸，經外插法由所得的直線和 y 軸的交點(截距)，便能求出絕對零度的攝氏溫度，而直線的斜率等於 P/nR ，另外，因為 R 為氣體常數，若將大氣壓力代入式中，便能求出量筒中定量的乾燥氣體有多少莫耳(n)。

四、 實驗結果及討論

實驗一：以空氣作為量筒中的實驗氣體

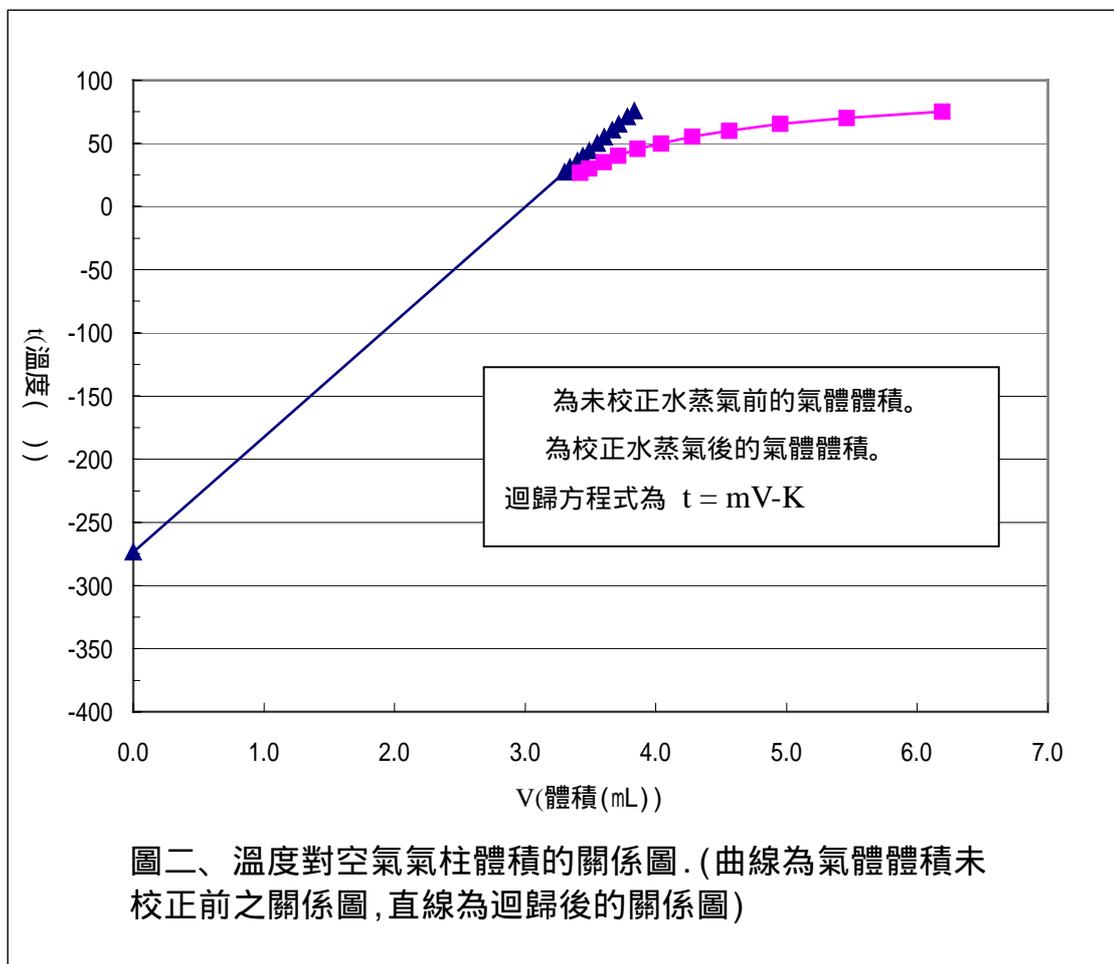
- (1) 實驗裝置如圖一，將量筒倒置 2L 的燒杯中，用注射筒將一定量的空氣注入量筒中。
- (2) 將水溫提升至約 80 ，隨著水溫的降低，於 75 至 26 之間，紀錄燒杯中水的溫度及量筒內空氣柱的體積，所得的結果如表一，以最準確的一次為例，當時的大氣壓力為 766.3mmHg，室溫為 22.9 。所得的數值以溫度 (t) 作 y 軸，體積 (V) 當 x 軸作線性迴歸 ($t=mV-K$)，輸出的結果如表二。將所得的數值及線性迴歸的結果作圖得到圖二。

表一、不同溫度對氣體體積的影響(室溫=22.9 ，大氣壓力=766.3mmHg)

溫度 ()	氣柱體積 (mL)	水蒸氣壓 (mmHg)	氣體分壓 (mmHg)	校正後體積 (mL)	迴歸溫度 ()	溫度誤差 ()
75.2	6.19	291.5	474.8	3.8353	75.72	0.52
70.2	5.46	235.7	530.6	3.7806	70.74	0.54
65.4	4.95	190.9	575.4	3.7169	64.94	-0.46
60.1	4.56	150.0	616.3	3.6672	60.41	0.31
55.5	4.28	120.9	645.4	3.6047	54.73	-0.77
50.0	4.04	92.5	673.8	3.5523	49.96	-0.04
45.5	3.86	73.7	692.6	3.4886	44.15	-1.35
40.2	3.71	55.9	710.4	3.4393	39.67	-0.53
35.2	3.60	42.6	723.7	3.3997	36.06	0.86
30.2	3.49	32.2	734.1	3.3434	30.93	0.73
26.9	3.42	26.6	739.7	3.3014	27.11	0.21
				0.0000	-273.47	

表二、線性迴歸輸出值

項 目	數 值
Y 軸截距(絕對零度)	-273.47
Y 值(溫度)的標準差	0.74
R 平方	0.998
觀察值個數	11
自由度(degree of freedom)	9
斜率(X 係數)	91.04
X 係數的誤差	1.30



- (3) 圖二中、的圖例，分別代表氣體的總體積(含水蒸氣)及乾燥氣體的體積，直線則為線性迴歸後之體積。迴歸後之直線與 y 軸的截距為 -273.47，即氣體體積為零時的溫度(絕

對零度)，與理論值-273.15 的誤差值小於 1%。

- (4) 由表一第 2、5 欄的比較及圖二中曲線和直線的比較，均可看出未校正的氣體因為內含有水蒸氣，其體積遠大於實際乾燥氣體的體積，而且溫度愈高時體積的差別愈多，例如在 26.9 時，兩者相差 0.12mL，75.2 時則擴大為 2.35mL。因此按照實驗原理，氣體的體積作 $V_{\text{氣體}} = V_{\text{總}} \left(\frac{P_{\text{氣體}}}{P_{\text{總}}} \right)$ 的校正，是必需而無法省略的步驟。

- (5) 事實上，將氣柱內的壓力和大氣壓力視為相等，其間仍有些微的誤差，即氣柱離液面的水柱高度所生的壓力未曾考慮進來，但其氣柱高度最高不超過 8cm，若以大氣壓力為 1033.6cm 水柱高兩相比較，其所造成的誤差不超過 0.8%，因此可忽略而不予處理。

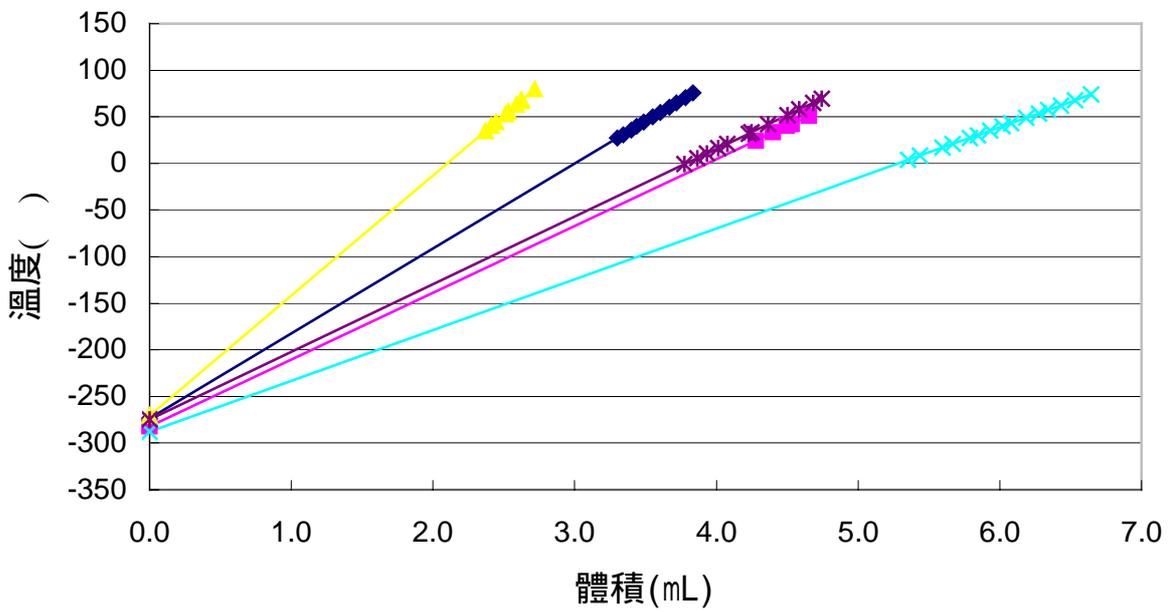
實驗二：依據實驗一的步驟，但採邊升溫邊紀錄氣柱體積的方式進行，比較升溫和降溫方式進行實驗的差異。

- (1) 為了使氣柱的溫度和水溫維持平衡，量筒必須完全浸入水中，氣柱的四周須完全環繞在水中。不管是升溫或降溫進行實驗，均以磁攪拌器攪動燒杯中的水，以維持系統為定溫。
- (2) 由表三及圖三、四中的比較結果顯示，以降溫方式進行實驗

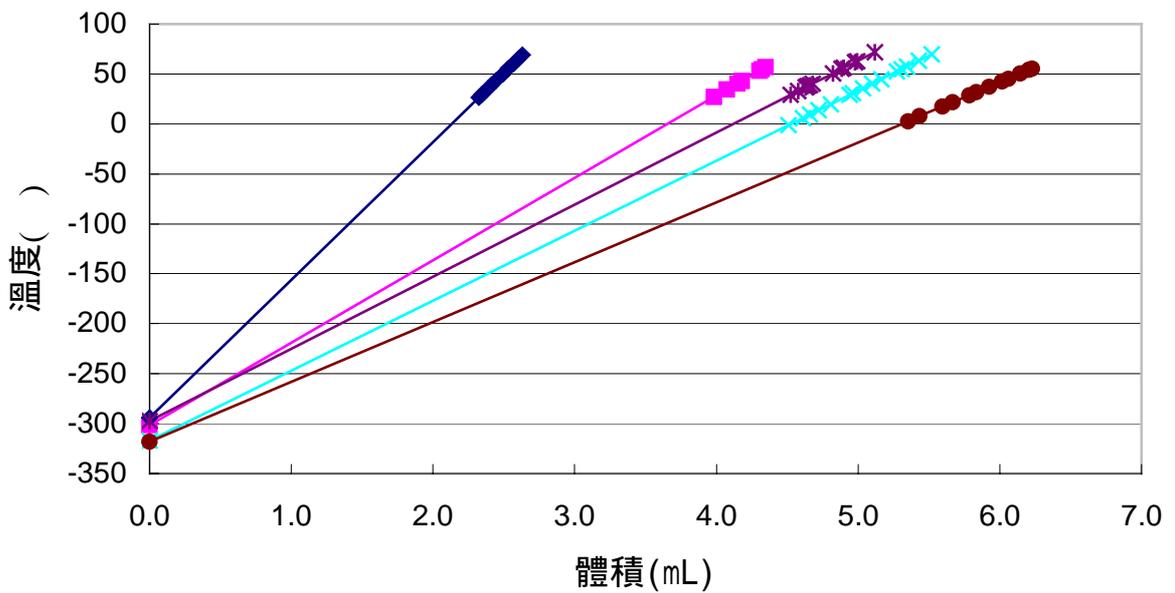
所得的絕對零度較升溫方式準確。於降溫方式的圖三中可看出，絕對零度均落在-277 左右，直線和 y 軸的落點較集中，而升溫方式的圖四則落在-305 附近，落點較分散。依表三的分析數據顯示，以升溫方式所得的絕對零度，五次平均為 -305.49 ± 11.36 ，和理論值(-273.15)比較，絕對誤差為 32.34，百分誤差為 11%。而降溫方式所得的結果五次平均為 -277.70 ± 6.95 ，和理論值比較，絕對誤差為 4.55，百分誤差為 1.7%。究其原因，以升溫方式進行時，因加熱板持續加熱，無法使水溫維持定值，當讀取溫度時，難保氣柱的溫度已達此溫度。然而使用降溫方式時，水溫下降的速度較慢，氣柱內的溫度和水溫能彼此平衡，讀出的體積較為準確。

表三、以升溫或降溫方式進行實驗所得絕對零度的比較表

項目	1	2	3	4	5	平均值	標準差
降溫方式	-273.47	-281.95	-270.72	-287.68	-274.70	-277.70	-6.95
升溫方式	-301.39	-293.94	-316.76	-318.26	-297.11	-305.49	-11.36



圖三 使用降溫方式之五次實驗結果比較圖

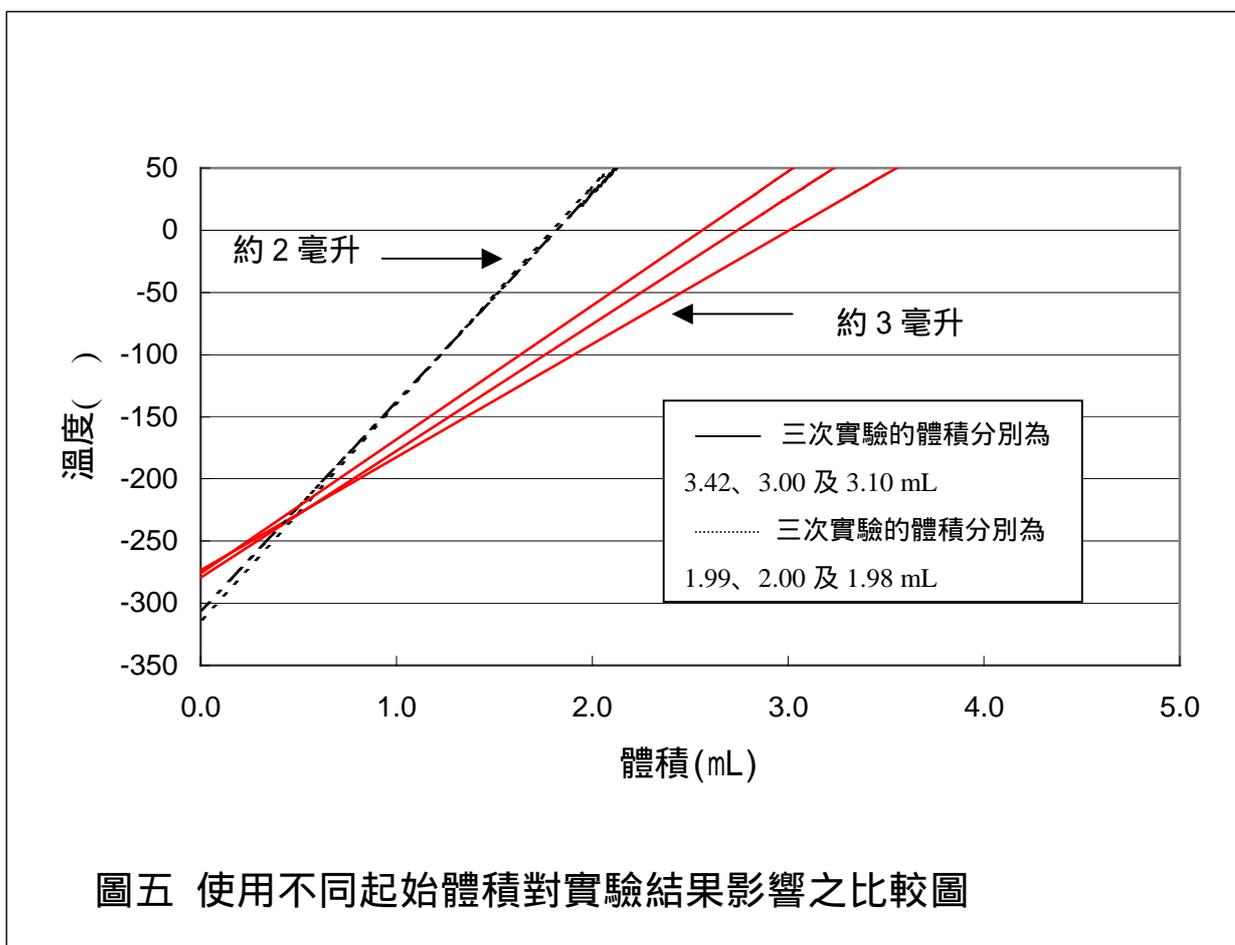


圖四 使用升溫方式之五次實驗結果比較圖

實驗三：觀察不同起始氣柱體積對實驗結果的影響

- (1) 使用二種不同的起始氣體體積，分別約為 2 及 3mL，並採降溫方式紀錄實驗數據，經線性迴歸處理後的結果，詳如圖五。

其所求絕對零度各三次的結果整理如表四



表四、不同起始體積對實驗所得絕對零度的比較表

項目	1	2	3	平均值	標準差
約 3 毫升	-273.47	-275.80	-279.43	-276.23	3.00
約 2 毫升	-305.69	-313.59	-305.20	-308.16	4.71

- (2) 起始體積愈大，所得的絕對零度較準確，使用 3.42、3.00 及

3.10mL 三次實驗所得絕對零度的平均值 -276.23 ± 3.00 ，和理論值比較，絕對誤差為 3.08 ，百分誤差為 1.12%。而使用 1.99 2.00 及 1.98mL 所得結果的三次平均為 -308.16 ± 4.71 ，和理論值比較，絕對誤差為 35.01 ，百分誤差為 12.8%。使用起始體積約為 3mL 者，加溫至約 70 時體積膨脹成約為 6mL，而使用約 2mL 者，加溫約 70 時體積膨脹成約為 3mL，由於體積量測的準確性，對於實驗的結果影響很大，前者讀取數據時誤差 0.2mL，將產生約 3%的誤差，而後者的誤差則擴大為 7%。因此使用的氣體積愈大愈好，但最高溫時不能超過量筒刻度的 10mL。另外，在讀取體積時，眼睛必須平視量筒內水面的凹形底部，以減少誤差。

實驗四：比較使用氦氣或空氣進行實驗對結果的影響

- (1) 使用氦氣及空氣分別以降溫方式各進行五次實驗，所得的實驗結果，詳如表五。二者並沒有明顯的不同，使用氦氣所得的絕對零度為 -277.29 ± 7.31 ，和理論值比較，絕對誤差為 4.14 ，百分誤差為 1.5%，使用空氣的五次平均值為 -278.81 ± 8.56 和理論值比較，絕對誤差為 5.66 ，百分誤差為 2.1%。二者的差異不到 0.6%，並未達到顯著的差異，因此使用空氣能達到和氦氣相同的效果。

表五、以氬氣或空氣進行實驗所得絕對零度的比較表

項目	1	2	3	4	5	平均值	標準差
氬氣	-281.95	-270.72	-287.68	-274.70	-271.42	-277.29	-7.31
空氣	-273.47	-286.98	-287.95	-277.41	-268.22	-278.81	-8.56

(2) 因為斜率等於 P/nR ，將表一的數據代入處理，空氣的莫耳數

$$\text{為: } 91.04 = (766.3/760)/(n \times 0.082 \times 1000)$$

$$n = 1.35 \times 10^{-4} \text{ 莫耳}$$

依表一在約 27 °C 時， $1.35 \times 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23}$ 個分子所佔的體積為 3.42mL，換算後每個分子的平均距離為 161Å，遠大於原子間形成鍵結時的距離(約為 2 Å)，在高溫時體積變大，分子間的距離更遠，亦即非鈍氣分子間的引力可忽略不計，因此使用空氣取代氬氣進行實驗，所得的結果並沒有明顯的差異。

五、 結論

- 1、 使用簡單的實驗器材，僅包括量筒、燒杯、溫度計等，以量取不同溫度下氣體的體積，經適當的體積校正及線性迴歸便能求出絕對零度，其實驗值和理論值相較誤差不到 2%，以五次實驗所得的結果為例，平均值為 -277.70 ± 6.95 °C，和理論值比較，絕對誤差為 4.55 °C，百分誤差為 1.7%。
- 2、 由於實驗在水中進行，不同溫度下水的飽和蒸氣壓各有其值，且

溫度愈高，蒸氣壓愈大，因此測量的總體積，必須經過適當的校正，才能得到乾燥氣體的實際體積。另外在高溫時，水的蒸氣壓很大，原空氣的壓力相對所佔的比例變成很小，經校正時容易產生誤差，所以實驗進行的溫度以不超過 80 為宜。

- 3、 以降溫方式進行實驗，較易維持氣柱和水溫的平衡，因此所得的結果比升溫方式來得準確。以升溫方式所得的絕對零度，五次平均為 -305.49 ± 11.36 ，和理論值比較，絕對誤差為 32.34，百分誤差為 11%。而降溫方式所得的結果五次平均為 -277.70 ± 6.95 ，和理論值比較，絕對誤差為 4.55，百分誤差為 1.7%。
- 4、 起始氣體的氣柱體積愈大，在讀取體積時所產生的相對誤差愈小，但在高溫時不能超過量筒的刻度，因此氣柱的體積在室溫時，以 3 至 5mL 進行實驗最為恰當。
- 5、 使用氬氣進行本實驗所得到的結果，和使用空氣所得的結果並沒有明顯的差別，因此可以使用空氣取代較昂貴及不易取得的氬氣進行實驗。

六、 參考資料

1. 高級中學化學編輯小組，高級中學化學第一冊，第三章，國立編譯館，臺北，民國87年。
2. 翁春和；王忠茂；葉名倉；邱智宏等，高級中學物質科學化學篇上冊，第五章，南一書局，台北，民國89年。
3. 楊寶旺；方泰山；魏明通；蕭次融等，高級中學物質科學化學篇上冊，龍騰書局，台北，民國89年。
4. Timberlake, K. C. *Laboratory Manual: General, Organic and Biological Chemistry*,

- 6th ed.; HarperCollins: New York, 1996;pp 175–184.
5. Mills, J. L.; Mitchell, R. E. *General Chemistry Experiments*; Morton: Englewood, CO, 1987; p 49.
 6. Strange, R. S.; Lang, F. T. *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 1054–1055.
 7. Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed.; McGraw- Hill: New York, 1989;pp 86–95.
 8. Garrett, D. D.; Banta, M. C.; Arney, B. E. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 667-668