

中華民國第四十八屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

040207

酷到極點-談冷劑降溫與拉午耳定律

學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者： 高一 陳可璇 高一 耿祐萱 高一 陳怡帆	指導老師： 林盈菁 洪瑞和
---	-----------------------------

關鍵詞：冷劑、溶解度、拉午耳定律

酷到極點 — 談冷劑降溫與拉午耳定律

摘 要

去年冬天，全球許多地方降下大風雪，新聞報導積雪太深時可以用鹽巴灑在冰上讓冰溶化。而我們常用的冷劑—冰加鹽可以降溫至零下 22°C。對這些現象，一般的解釋有兩種—

解釋一：鹽溶於水是吸熱而冰溶化也是吸熱，所以會大幅降溫。

解釋二：拉午耳定律—溶液蒸氣壓下降造成凝固點下降，導致冰溶化。

研究結果顯示，溶解熱並非影響冷劑降溫之最主要因素，而是鹽類在低溫時之溶解度。拉午耳定律中提及溶液蒸氣壓下降導致凝固點下降，也不是冷劑降溫之原因。不過，我們認為由鹽類在低溫時之溶解度，配合與拉午耳定律可以預測冷劑可達的最低溫。

壹、 動機

國中理化老師曾經帶著我們做過將食鹽灑在冰塊上使溫度下降的實驗，那時並不知道為什麼，也沒有真正仔細地去觀察。而上了高中後學到的東西越來越多，使我們更想深入研究不只食鹽還有各種酸鹼鹽類，甚至是有機物例如甘油和蔗糖等等與冰塊混合的溫度變化之影響和侵蝕的各種情況。

貳、研究目的

- 一、探討不同電解質對冷劑降溫之影響
 - (一) 探討不同電解質對冰之溶蝕現象。
 - (二) 探討溶解為吸熱與放熱之電解質對冰之溶蝕現象與降溫效果。
 - (三) 探討非電解質對冰之溶蝕現象與降溫效果。
- 二、探討非水溶液—不同溶質對固態溶劑是否也有溶蝕現象與降溫效果。
- 三、探討溶解熱對冷劑降溫之影響。
- 四、探討溶解度對冷劑降溫之影響。
- 五、觀察電解質溶液降溫曲線
- 六、預測冷劑最低溫。

參、研究設備及器材

表 1

器材名稱	
恆溫槽	刮勺
量筒	酒精溫度計
滴管	水銀溫度計
培養皿	電子溫度計
燒杯	電子天平
濾紙	保利龍盒
試管	塑膠盆
容量瓶	電子攪拌器
注射針筒	電腦
玻棒	蒸餾水
導電度儀	試管架

表 2

藥品名稱	
C ₂ H ₅ OH	NaOH
NH ₄ Cl	CaSO ₄
KCl	H ₂ SO ₄
KNO ₃	NaCl
CaCl ₂	乾冰
MnSO ₄	甘油
NH ₄ NO ₃	環己烷
MgCl ₂	蔗糖
葡萄糖	乙二醇
乙酸乙酯	丁酸戊酯
萘	丙酮

肆、研究過程與結果

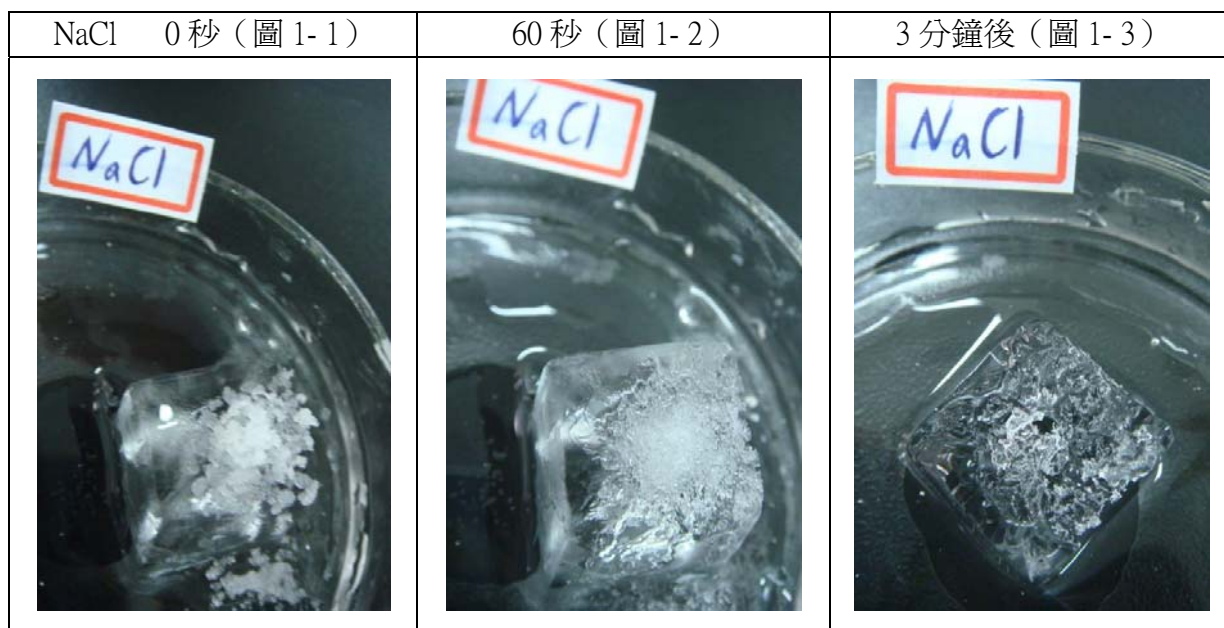
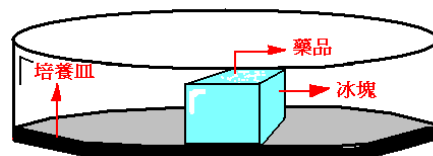
【實驗一】觀察不同電解質對冷劑降溫之影響

實驗 1-1 觀察電解質加在冰上之溶蝕現象

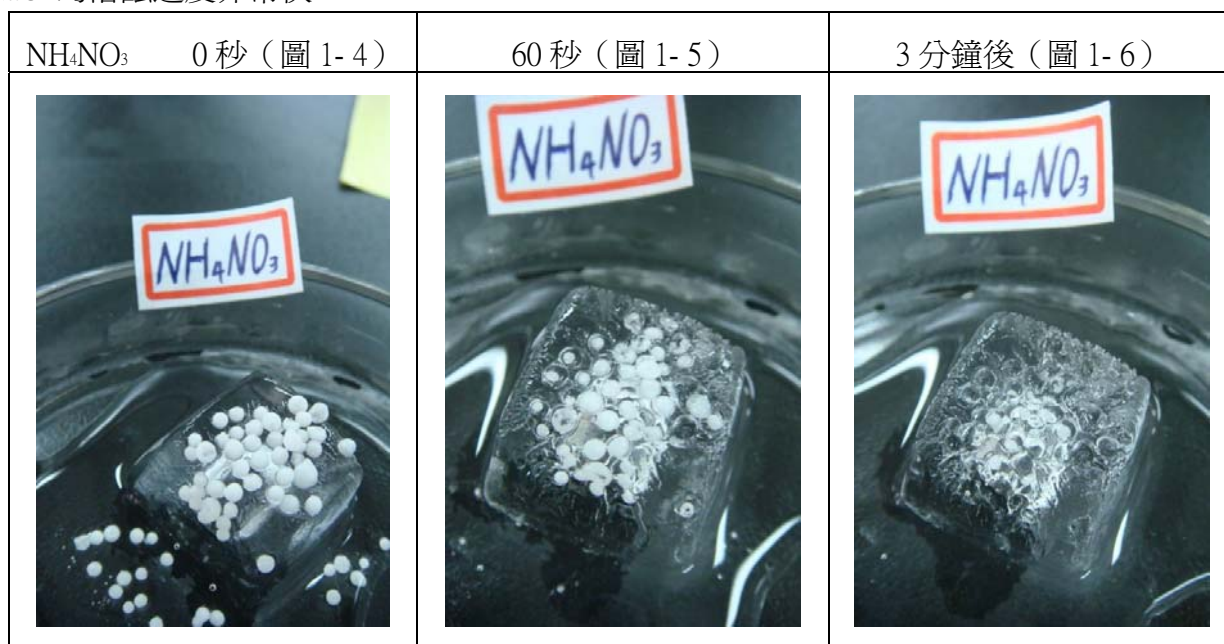
< 步驟 >

1. 取冰塊置於培養皿上，於冰塊表面灑上少許電解質。
2. 每隔固定時間拍照記錄冰溶蝕現象。

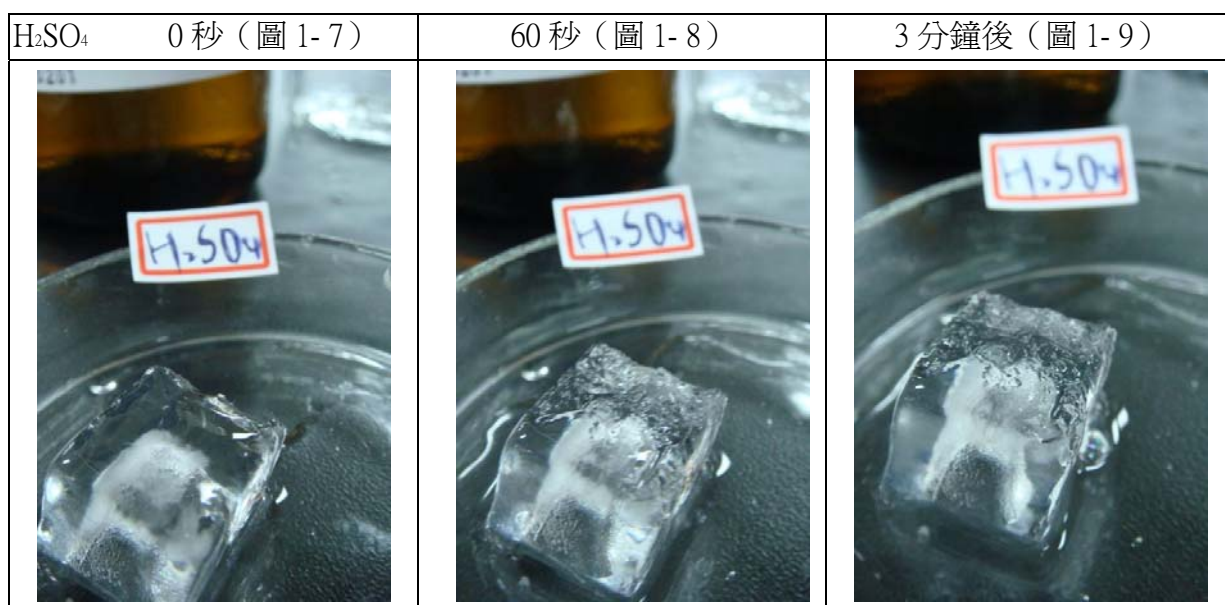
< 結果 >



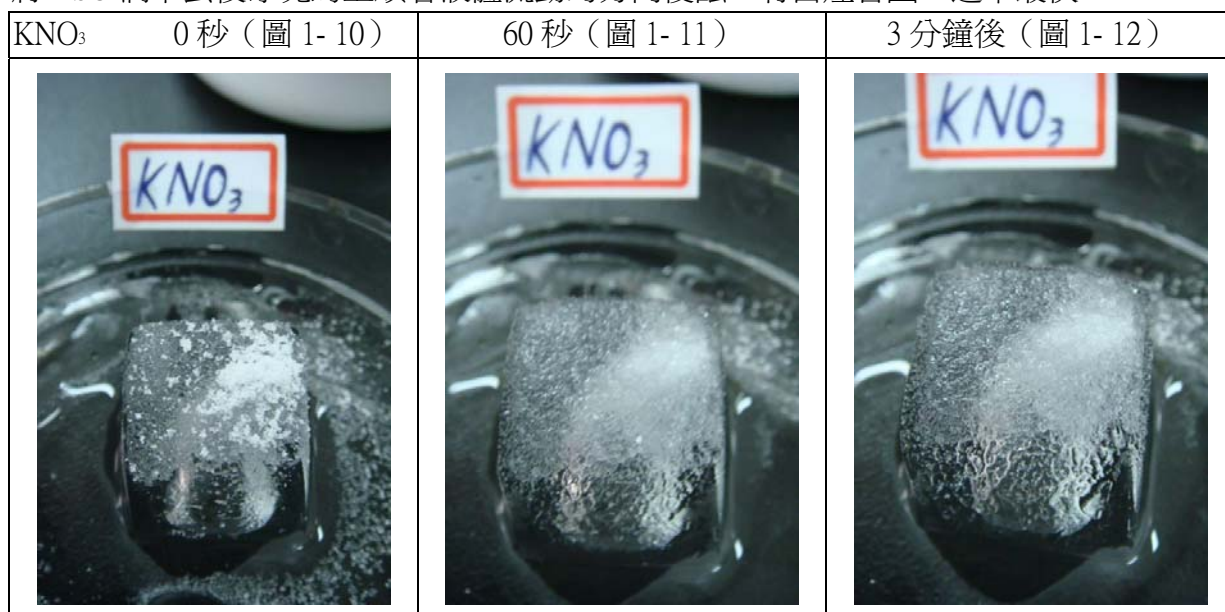
NaCl 的溶蝕速度非常快。



因NH₄NO₃本身的形狀較圓較大，所以蝕出來的洞也較圓大。



將H₂SO₄滴下去後冰塊馬上順著液體流動的方向侵蝕，有白煙冒出，速率最快。



一條一條細細毛毛的鑽過整個冰塊，可能是顆粒較小，鑽的洞比較小，速率較其他的藥品慢。

< 說明與推論 >

- 1.由上述實驗我們觀察不同鹽類對冰之溶蝕速率，不容易詳細比較速率大小，但能看出H₂SO₄最大NaCl次之KNO₃最慢。
- 2.我們也觀察到鹽類下蝕的路徑並非成一直線，而是彎彎曲曲的，且鑽出來的洞會因藥品本身顆粒的形狀大小而有所不同，像：NH₄NO₃的洞較圓大，而KNO₃的洞較細小，H₂SO₄則是溶液流過的地方凹凸不平。
- 3.我們也嘗試用溫度探針測溫度，因冰塊太小不容易測到準確的溫度，但我們發現冰和鹽接觸的表面溫度都較其他處低。

< 實驗改善 > 設計定量測量冰之溶蝕現象的作法

方法 1：取適量蒸餾水倒入寶特瓶中，內側相同刻度處綁上試管，使其結冰時有個凹洞方便藥品放入。將待測的藥品裝入已結冰的寶特瓶中測量其溫度、溶蝕深度及比較溶蝕的快慢。如圖 1-13

- 缺點：1.因外界溫度使冰融化太快。
2.藥品皆放在同一個寶特瓶內，冰只要稍微融化，藥品皆全部混在一起，影響實驗結果。
3.瓶內結成的冰都有斷層，會影響藥品下蝕的方向及速率造成觀察及記錄上的不便。



(圖 1-13)

方法 2：取數支試管內裝 8.0ml 的蒸餾水結冰，各取 3.0g 的待測藥品放入已結冰的試管中測其溫度及溶蝕深度。

- 缺點：1.在結冰的過程中試管有絕大部分因水結冰膨脹而破裂。
2.因外界溫度影響，冰融化太快。

方法 3：同方法 2，但在試管中再加一枝拉直的迴紋針，增加冰水熱傳導速率，且測量時於試管外加一個量筒置入一裝滿冰塊之燒杯，解決了試管破裂及管壁冰塊先熔之缺點影響實驗結果的問題。因此接下來的實驗我們決定採用此種方法。

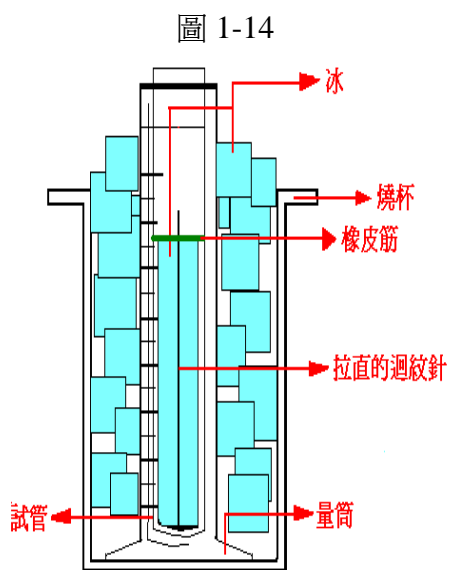


圖 1-14

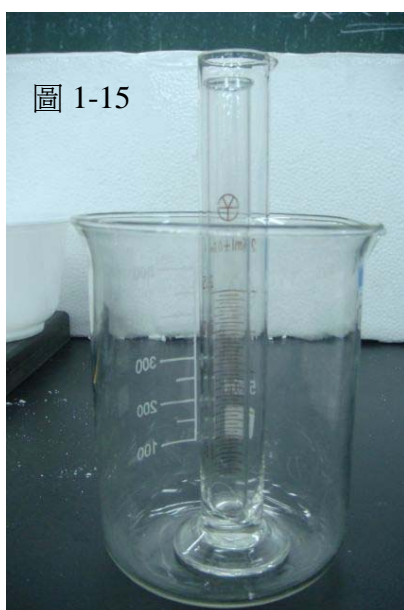


圖 1-15



圖 1-16

實驗 1-2 (1) 比較各種不同電解質對冰之溶蝕速率與降溫情形(溶解為吸熱者)

< 步驟 >

1. 取 8.0ml 的蒸餾水置於 20 毫升試管中並放入一根拉直的迴紋針，放入冰箱結冰。
2. 取 3.0 克 NaCl 放入冰箱中，使其溫度與冰相同，以降低實驗誤差。
3. 將步驟 2 的 NaCl 加入結冰之試管中，試管外加一個量筒外圍用冰包覆，減少外界溫度影響，同時測溫度變化與溶蝕深度。
4. 重複以上步驟，改變幾種鹽類 (NaCl、KNO₃、KCl、NH₄Cl、NH₄NO₃)，同時測溫度變化與溶蝕深度。

< 結果 >

NaCl (表 3)																
時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溫度(°C)	1.5	-3.1	-12.2	-11.9	-10.6	-10.4	-9.6	-10.2	-9.6	-10.2	-11.3	-12.1	-11.8	-11.2	-10.8	-10.6
深度(cm)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.4	0.7	0.9	1.0	1.2	1.2	2.2	2.5	3.0	3.2	3.5
時間(分)	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28			
溫度(°C)	-10.8	-10.4	-11.0	-11.6	-12.0	-11.6	-11.7	-11.1	-11.3	-11.3	-11.2	-12.4	-13.5			
深度(cm)	3.5	3.7	4.0	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.8	4.9	5.2	5.2	5.5			

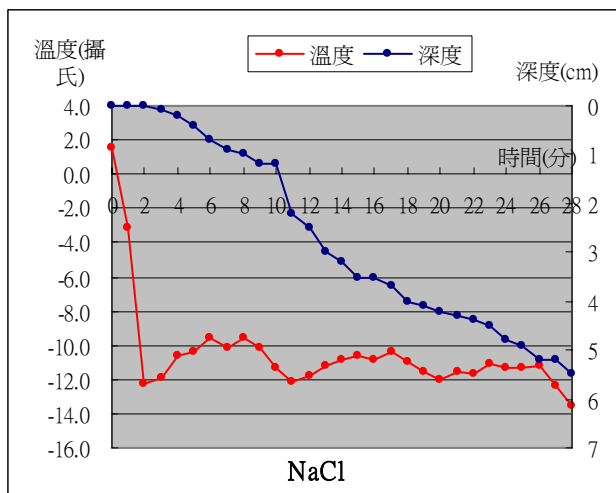


圖 1-17

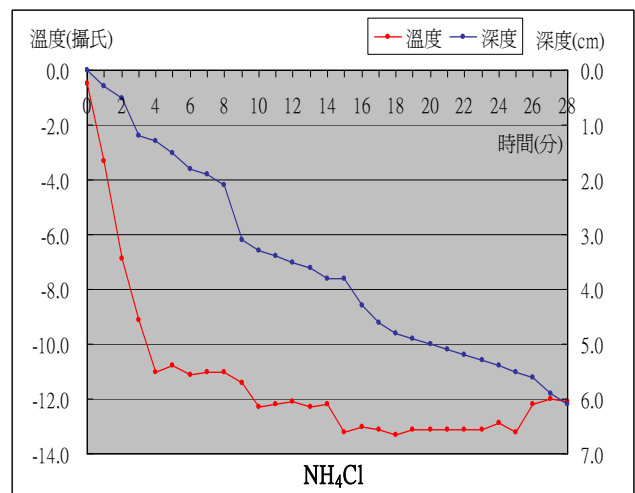
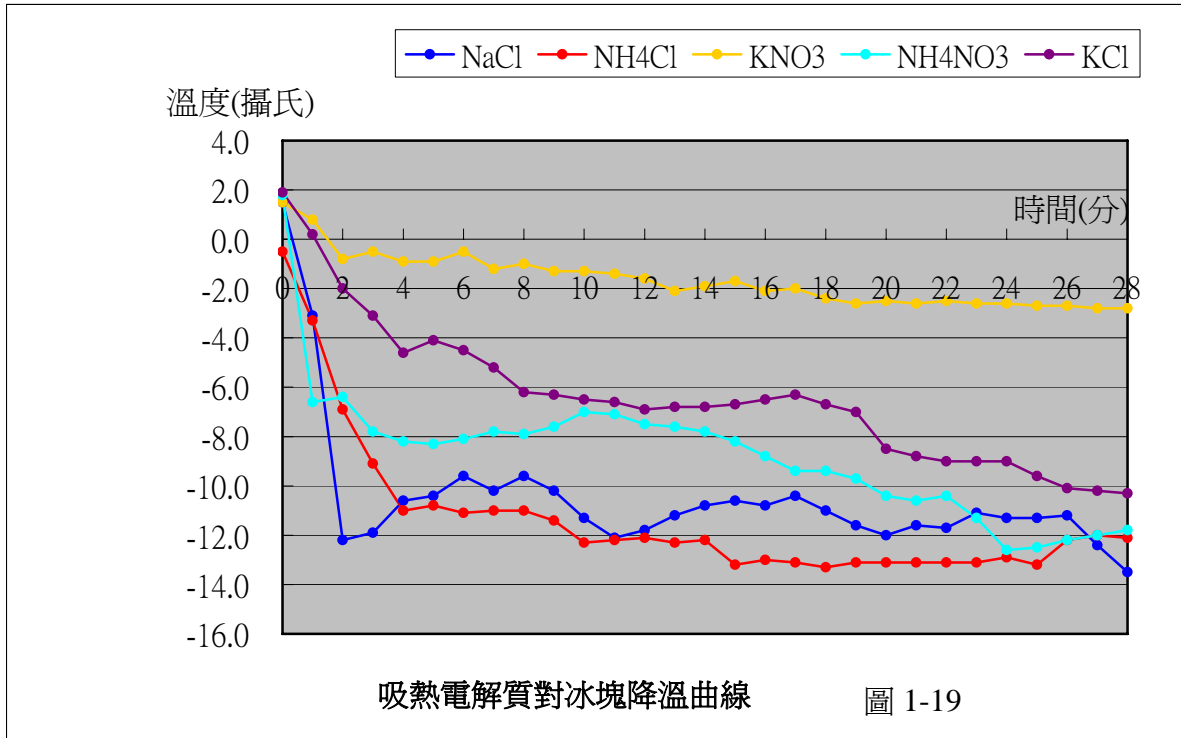


圖 1-18

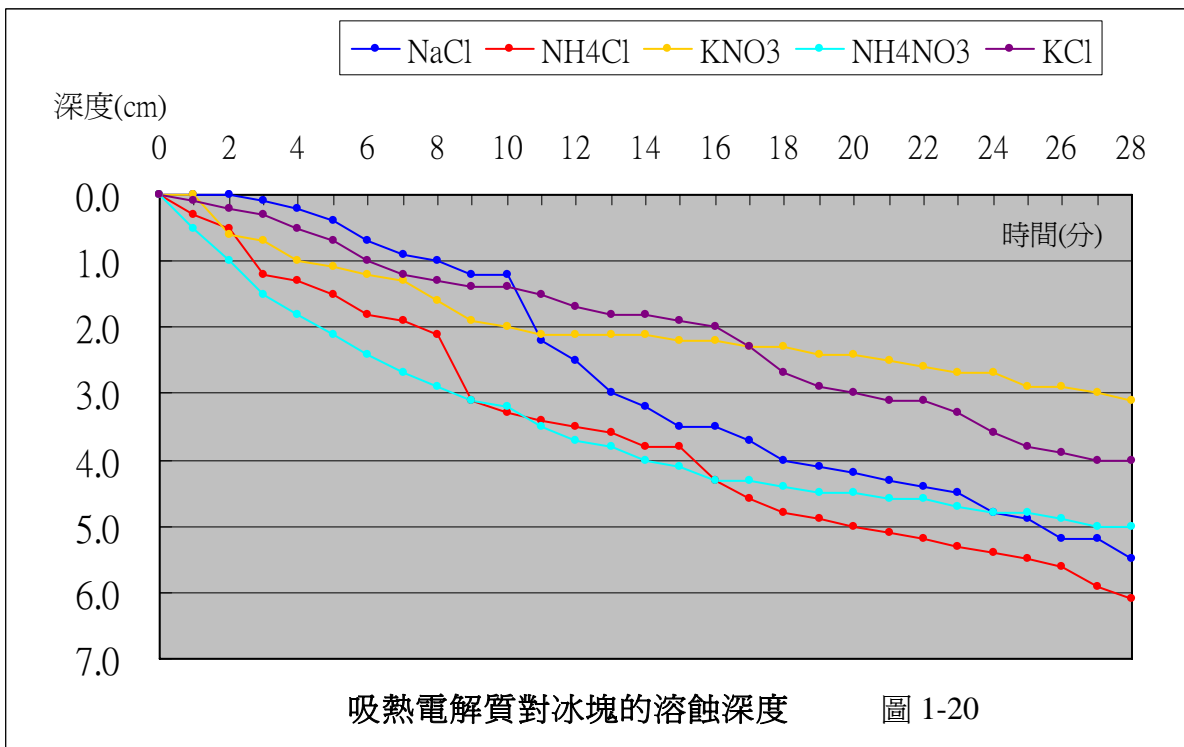
NH ₄ Cl (表 4)																
時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溫度(°C)	-0.5	-3.3	-6.9	-9.1	-11.0	-10.8	-11.1	-11.0	-11.0	-11.4	-12.3	-12.2	-12.1	-12.3	-12.2	-13.2
深度(cm)	0.0	0.3	0.5	1.2	1.3	1.5	1.8	1.9	2.1	3.1	3.3	3.4	3.5	3.6	3.8	3.8
時間(分)	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27				
溫度(°C)	-13.0	-13.1	-13.3	-13.1	-13.1	-13.1	-13.1	-13.1	-12.9	-13.2	-12.2	-12.0				
深度(cm)	4.3	4.6	4.8	4.9	5.0	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.9				

我們發現冰和鹽類接觸的表面溫度比較低，推測是因為鹽類破壞晶格最先是從冰的表面開始往下溶蝕，而越往下溶蝕鹽類漸漸被稀釋，所以降溫效果以冰的表面較為明顯。

降溫總比較



深度總比較



觀察以上數據的趨勢得知溶蝕速率： $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{KCl} > \text{KNO}_3$

降溫速率： $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{KCl} > \text{KNO}_3$

< 延伸實驗 >

溶於水放熱的電解質情形將會如何呢？

實驗 1-2 (2) 比較各種不同電解質對冰之溶蝕速率與降溫情形 (溶解為放熱者)

< 步驟 >

1.與實驗 1-2 (1) 相同，將藥品改成CaCl₂、MnSO₄、CaSO₄、NaOH、H₂SO₄、MgCl₂。

< 結果 >

NaOH (表 5)

時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溫度(°C)	1.1	25	9.7	5.1	5.1	1.6	1.8	-0.5	-0.1	-0.6	-3.0	-3.0	-6.5	-6.7	-7.5	-7.7
深度(cm)	0.0	0.0	0.3	2.5	2.8	3.0	3.6	3.8	4.0	4.3	4.6	4.8	5.0	5.2	5.3	5.5
時間(分)	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25						
溫度(°C)	-7.3	-6.7	-5.6	-5.4	-4.6	-4.6	-4.0	-3.7	-3.2	-3.4						
深度(cm)	5.5	6.0	6.2	6.2	6.2	6.4	6.6	6.7	6.7	7.0						

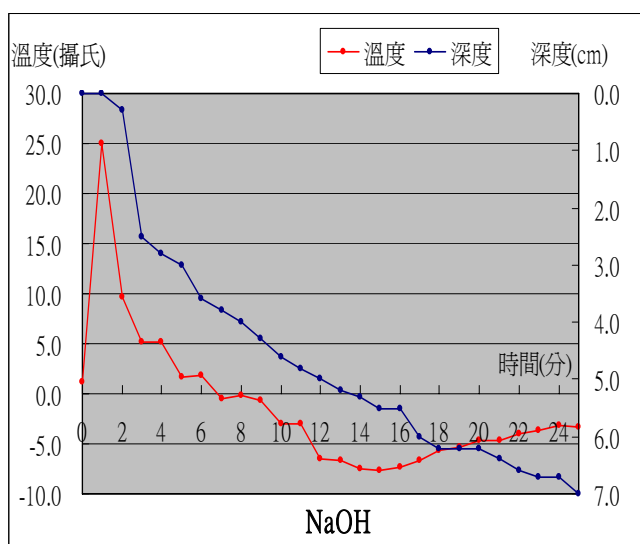


圖 1-21

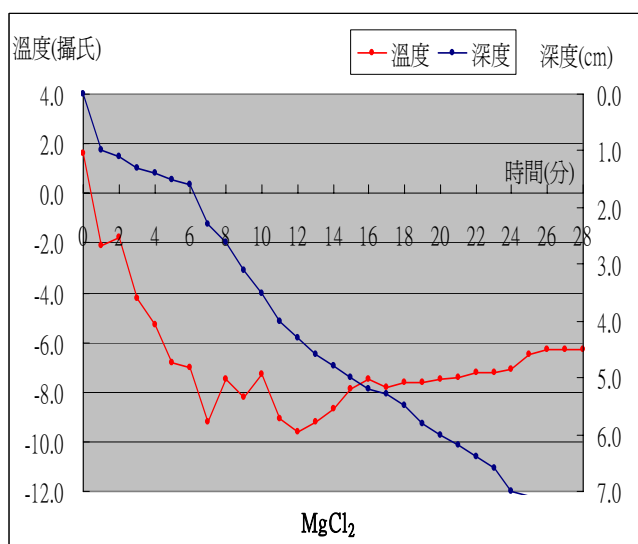


圖 1-22

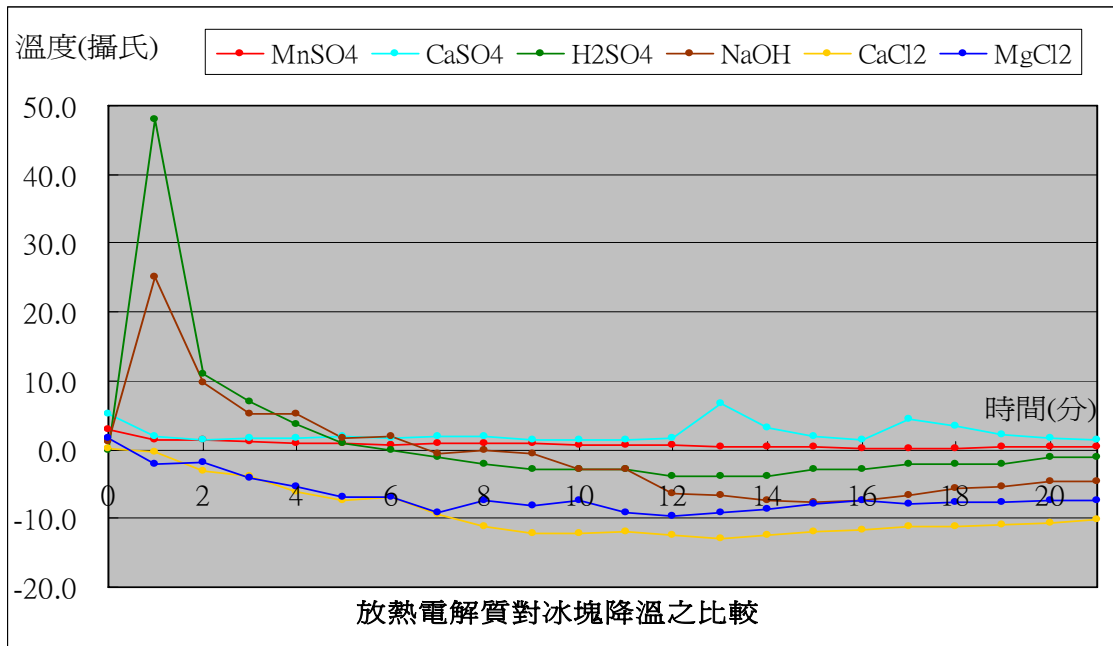
MgCl₂ (表 6)

時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
溫度(°C)	1.6	-2.1	-1.8	-4.2	-5.3	-6.8	-7	-9.2	-7.5	-8.2	-7.3	-9.1	-9.6	-9.2
深度(cm)	0.0	1.0	1.1	1.3	1.4	1.5	1.6	2.3	2.6	3.1	3.5	4.0	4.3	4.6
時間(分)	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
溫度(°C)	-7.5	-7.8	-7.6	-7.6	-7.5	-7.4	-7.2	-7.2	-7.1	-6.5	-6.3	-6.3	-6.3	
深度(cm)	5.2	5.3	5.5	5.8	6.0	6.2	6.4	6.6	7.0	7.1	7.2	7.3	7.4	

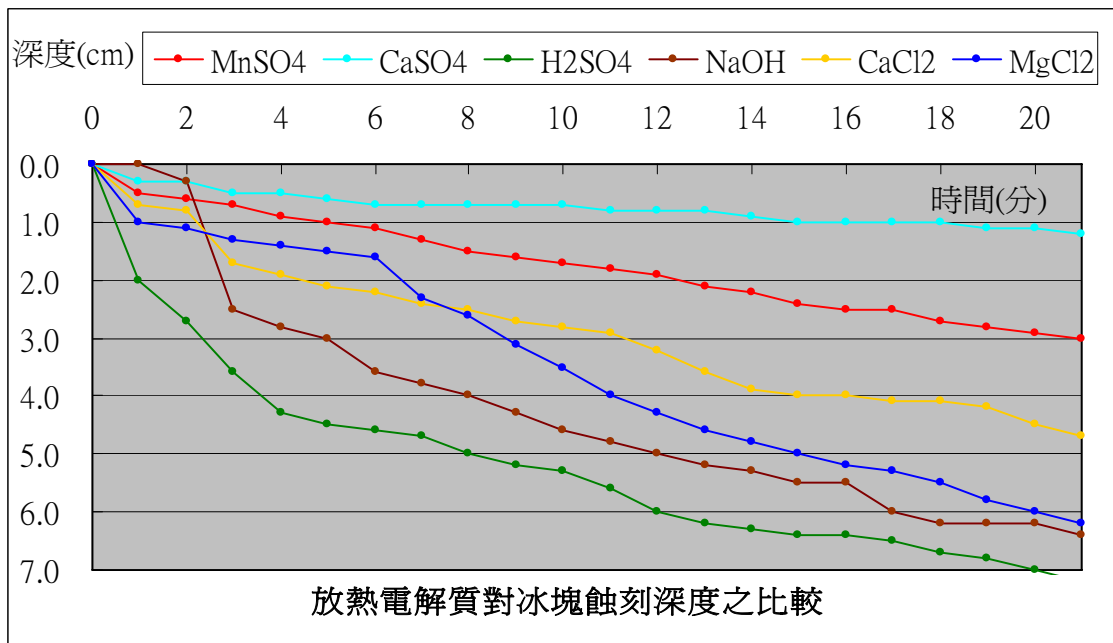
< 說明與推論 >

0~2 分的時間曲線突然起伏最大可能是因為和溶解熱有關，導致溫度突然飆升，但後來溫度又急速下降，而且還降到 -7.0°C 以下，推測可能另有吸熱效應造成降溫。且在深度部份前半段急遽下降，到後半段則漸漸趨於平緩，應該是一開始溫度高冰熔化的關係。

降溫總比較 (圖 1-23)



深度總比較 (圖 1-24)



觀察以上數據的趨勢溶蝕速率： $H_2SO_4 > NaOH > MgCl_2 > CaCl_2 > MnSO_4 > CaSO_4$

降溫速率： $CaCl_2 > MgCl_2 > NaOH > H_2SO_4 > MnSO_4 > CaSO_4$

< 說明與推論 > 實驗 1-2

1. 吸熱或放熱的電解質在最初皆會因溶解時的吸放熱大小不同而有些不同的變化，但後來皆會持續降溫， $CaCl_2$ 甚至達 $-13^\circ C$ 。
2. 我們推測降溫與溶蝕的最主要原因可能是電解質解離破壞冰晶體內之氫鍵，需要大量吸熱所造成降溫，才會有鹽類往下鑽的現象。

< 延伸實驗 > 若換成非電解質的藥品還會繼續降溫和溶蝕嗎？

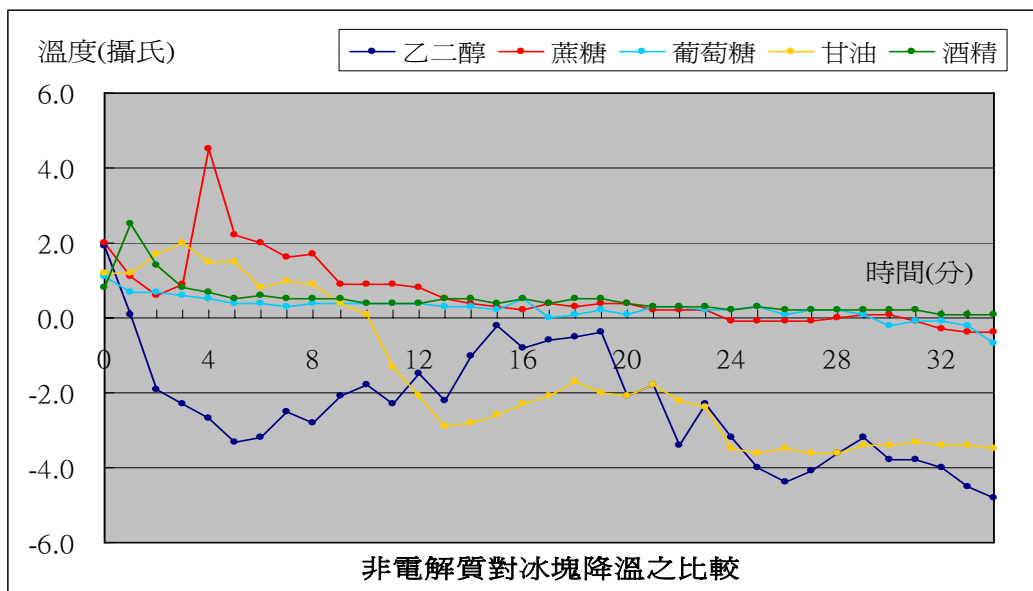
實驗 1-3 比較各種不同非電解質對冰之溶蝕速率與降溫情形

< 步驟 >

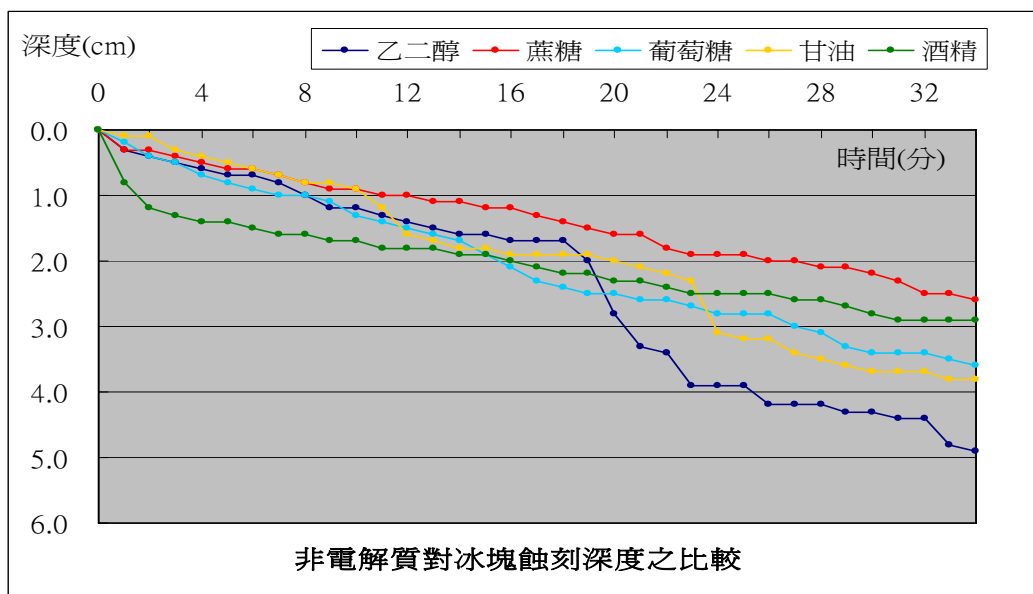
1.與實驗 1-2 (1) 相同，將藥品改成酒精、乙二醇、甘油、葡萄糖、蔗糖。

< 結果 >

溫度總比較 (圖 1-25)



深度總比較 (圖 1-26)



觀察以上數據的趨勢 溶蝕速率：乙二醇 > 甘油 > 葡萄糖 > 酒精 > 蔗糖

降溫速率：乙二醇 > 甘油 > 葡萄糖 > 蔗糖 > 酒精

< 說明與推論 >

非電解質的藥品整體上溶蝕的效果沒有電解質的藥品好，但還是能使溫度下降，也能溶蝕冰塊，其中甘油、乙二醇的效果甚至比KNO₃好。

【實驗二】觀察非水溶液系統—不同溶質對固態溶劑，溶蝕現象與降溫效果。

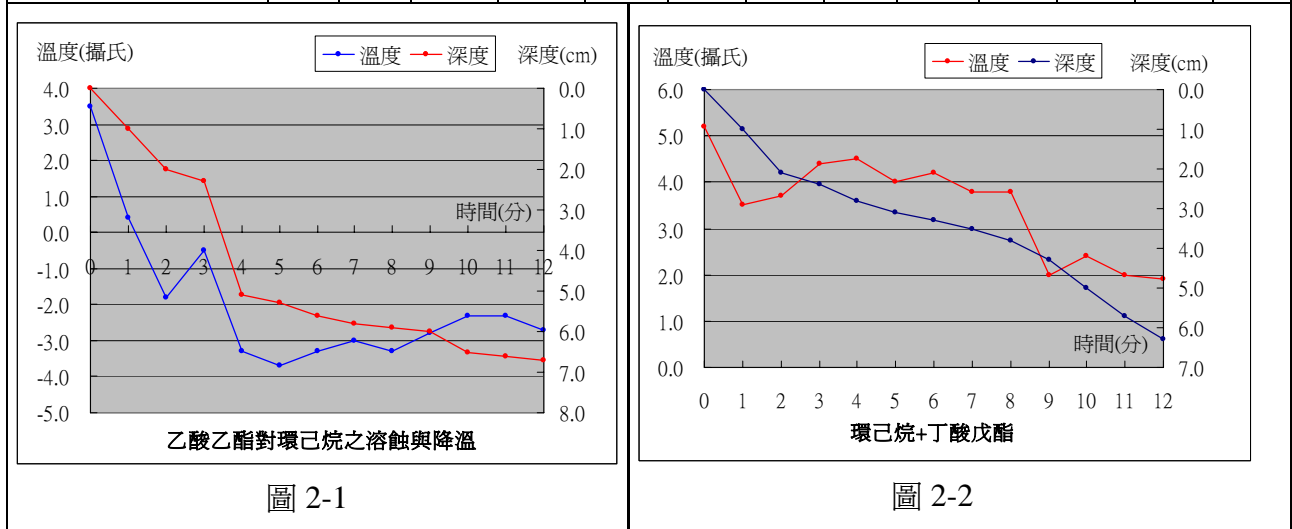
< 步驟 >

1. 取 8.0ml 的環己烷 (mp : 6.5°C) 置於 20 毫升試管中，放入冰箱結凍。
2. 取 3.0 克乙酸乙酯放入冰箱中。
3. 將步驟 2 的乙酸乙酯加入固態環己烷之試管中，試管外加一個量筒外圍用冰包覆，減少外界溫度影響，同時測溫度變化與溶蝕深度。
4. 重複以上步驟，將藥品改成丁酸戊酯、萘。

< 結果 >

環己烷+乙酸乙酯 (表 7)

時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
溫度(°C)	3.5	0.4	-1.8	-0.5	-3.3	-3.7	-3.3	-3.0	-3.3	-2.8	-2.3	-2.3	-2.7
深度(cm)	0.0	1.0	2.0	2.3	5.1	5.3	5.6	5.8	5.9	6.0	6.5	6.6	6.7

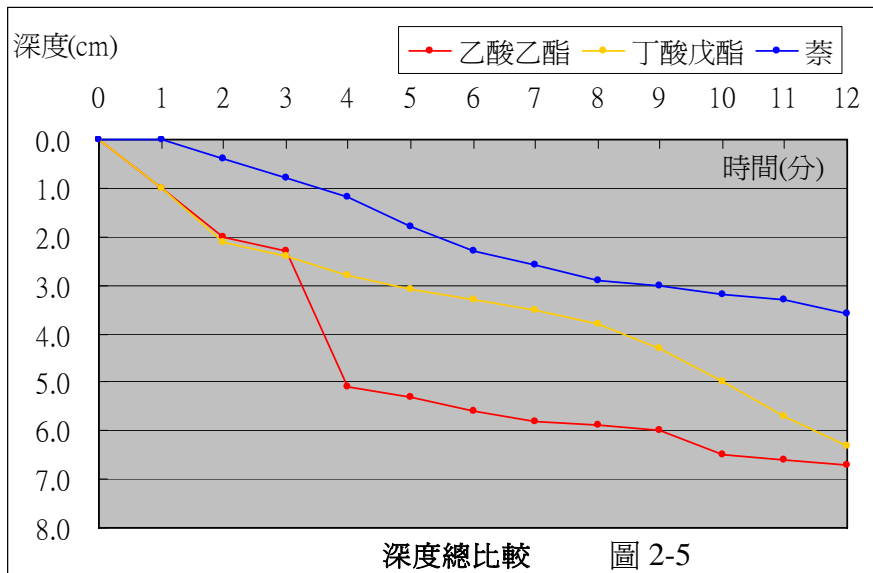
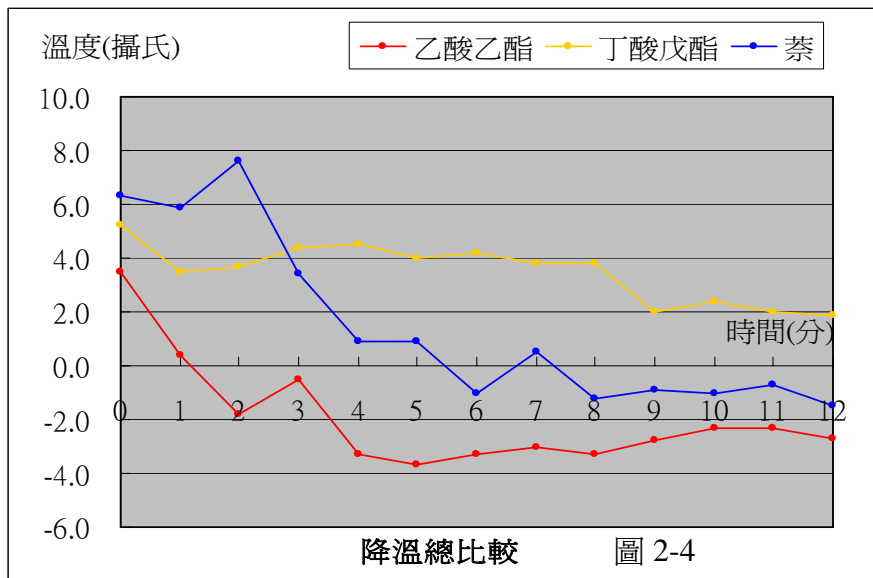
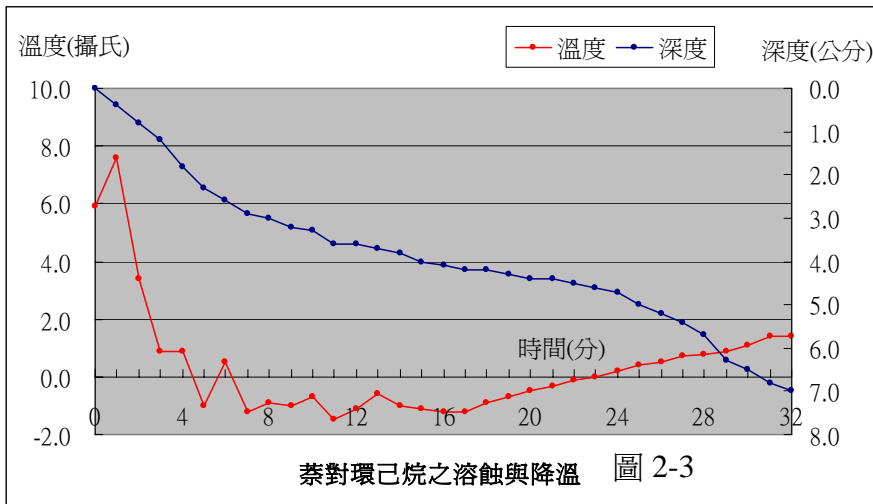


環己烷+丁酸戊酯 (表 8)

時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
溫度(°C)	5.2	3.5	3.7	4.4	4.5	4	4.2	3.8	3.8	2	2.4	2	1.9
深度(cm)	0	1	2.1	2.4	2.8	3.1	3.3	3.5	3.8	4.3	5	5.7	6.3

環己烷+萘 (表 9)

時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溫度(°C)	5.9	7.6	3.4	0.9	0.9	-1.0	0.5	-1.2	-0.9	-1.0	-0.7	-1.5	-1.1	-0.6	-1.0	-1.1
深度(cm)	0.0	0.4	0.8	1.2	1.8	2.3	2.6	2.9	3.0	3.2	3.3	3.6	3.6	3.7	3.8	4.0
時間(分)	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
溫度(°C)	-1.2	-1.2	-0.9	-0.7	-0.5	-0.3	-0.1	0.0	0.2	0.4	0.5	0.7	0.8	0.9	1.1	
深度(cm)	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4	4.4	4.5	4.6	4.7	5.0	5.2	5.4	5.7	6.3	6.5	



降溫速率：乙酸乙酯 > 萘 > 丁酸戊酯

溶蝕速率：乙酸乙酯 = 丁酸戊酯 > 萘

< 說明與推論 >

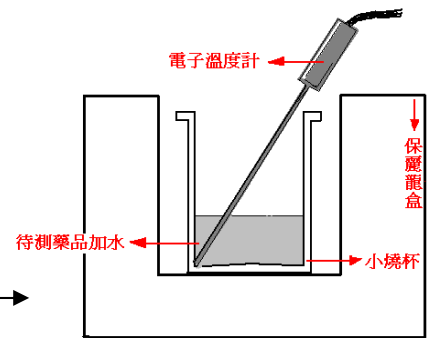
非極性溶質與固態溶劑也可以混合產生溶蝕與降溫。

【實驗三】 測量以上藥品溶於水之溫度變化，探討溶解熱與冷劑降溫之關係

實驗 3-1： 測量實驗 1- 2(1)的電解質於實驗當時的水溫（約 20℃）時溶於水之溫度變化

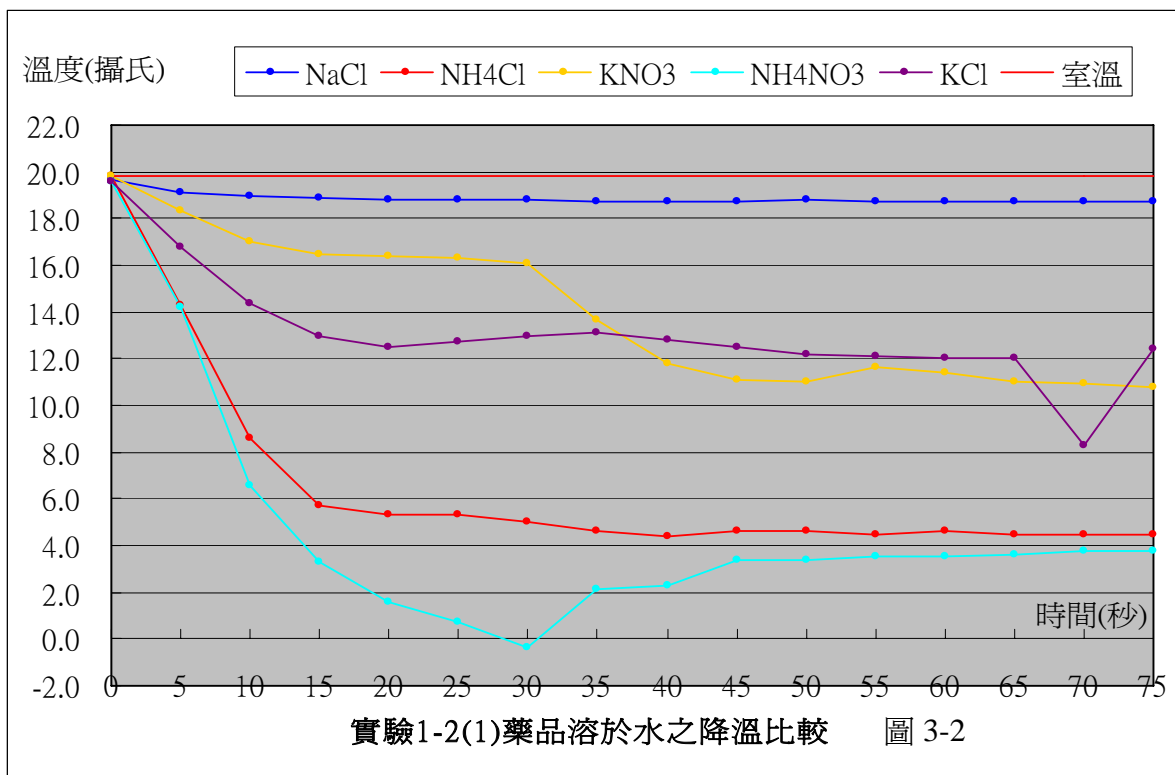
< 步驟 >

- 1.取 3.0 克 NaCl 加入內裝 8.0ml 蒸餾水的小燒杯中，燒杯外圍用保麗龍包覆，減少外界溫度影響，測量其溫度變化。
- 2.重複步驟將藥品改成KNO₃、KCl、NH₄Cl、NH₄NO₃，分別測量其溫度變化。



(圖 3-1)

< 結果 >



實驗1-2(1)藥品溶於水之降溫比較 圖 3-2

以上藥品溶於水皆吸熱，其降溫的程度NH₄NO₃ > NH₄Cl > KCl > KNO₃ > NaCl

溶蝕速率：NH₄Cl > NaCl > NH₄NO₃ > KCl > KNO₃ (實驗 1- 2)

降溫速率：NH₄Cl > NaCl > NH₄NO₃ > KCl > KNO₃ (實驗 1- 2)

< 說明與推論 >

- 1.與先前實驗 1- 2(1)的降溫和溶蝕深度做比較，以 NaCl 為例：溶於水降溫程度最小，但置於冰上所造成的溶蝕及降溫效果卻是最快速的且最低，由此知對 NaCl 來說溶解熱並非降溫之主要影響因素。

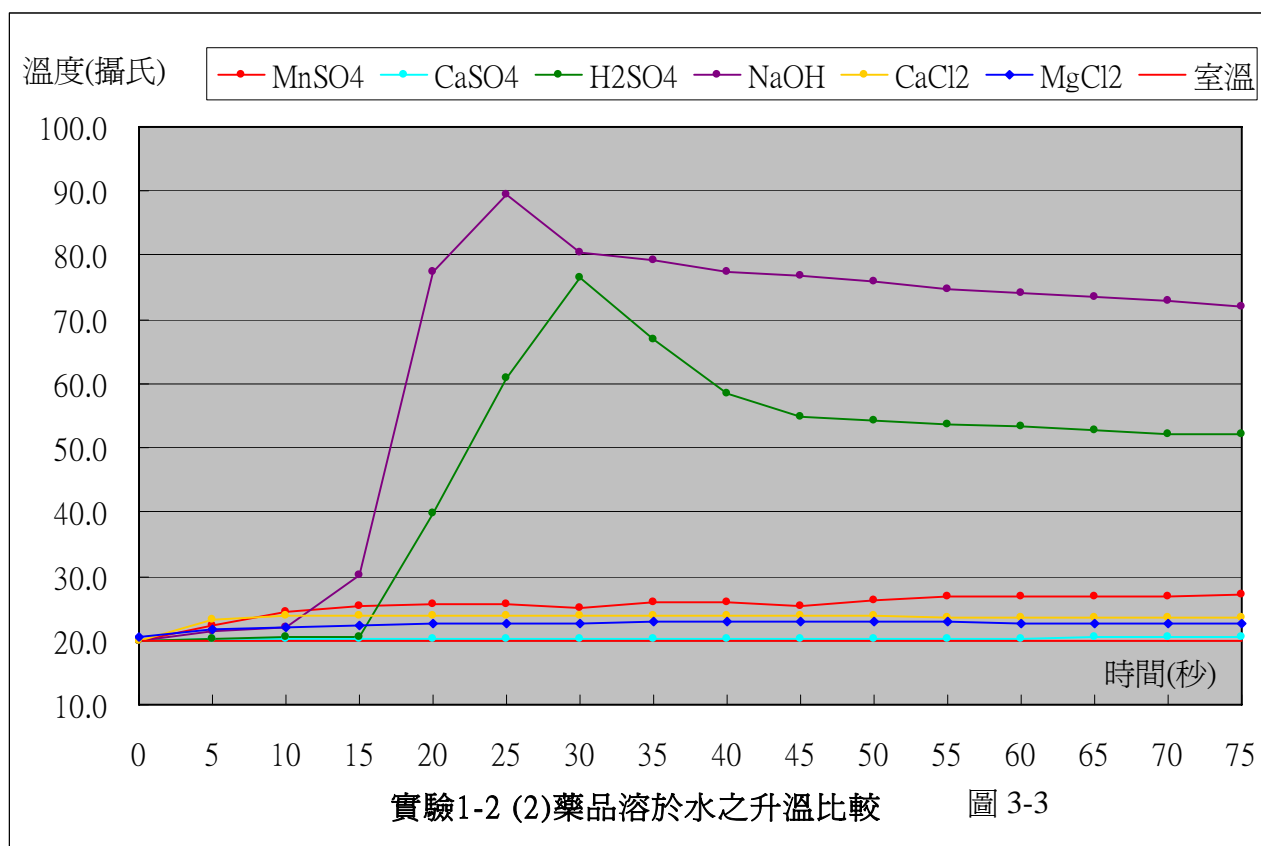
實驗 3-2：測量實驗 1-2(2)的電解質於實驗當時的水溫（約 20°C）時溶於水放熱的程度

< 步驟 >

1.取 3.0 克CaCl₂加入內裝 8.0ml蒸餾水的小燒杯中，燒杯外圍用保麗龍包覆，減少外界溫度影響，測量其溫度變化。

2.重複步驟將藥品改成MnSO₄、CaSO₄、NaOH、H₂SO₄、MgCl₂，分別測量其溫度變化。

< 結果 >



以上藥品溶於水皆放熱，其放熱程度：NaOH > H₂SO₄ > MnSO₄ > CaCl₂ > CaSO₄

溶蝕速率：H₂SO₄ > NaOH > CaCl₂ > MnSO₄ > CaSO₄ (實驗 1-2)

降溫速率：CaCl₂ > NaOH > H₂SO₄ > MnSO₄ > CaSO₄ (實驗 1-2)

< 說明與推論 >

與先前的實驗 1-2(2)做比較，CaCl₂溶於水時放熱不多，與冰溶蝕及降溫效果都不錯。

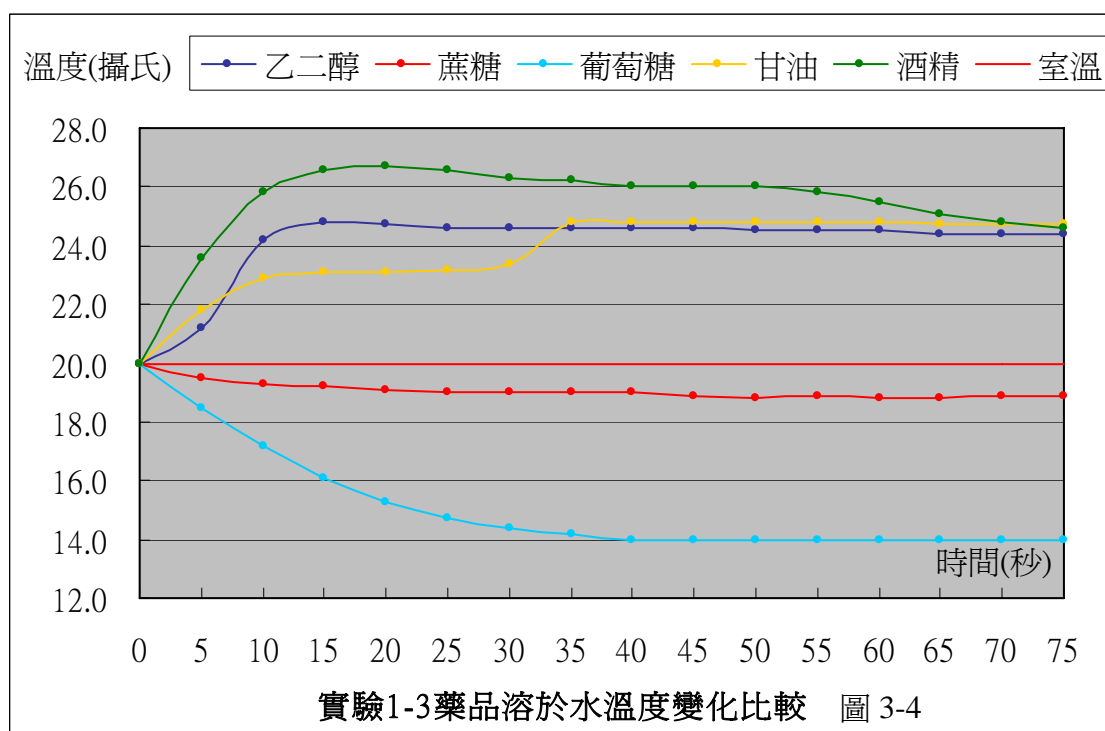
雖然NaOH與H₂SO₄溶於水時放熱非常多，但在先前的實驗 1-2 (2) 中NaOH、H₂SO₄與冰混合皆能降溫至 0°C 以下，所以我們推論溶解熱應該不是影響冷劑降溫之主要因素。

實驗 3-3：測量非電解質於實驗當時的水溫（約 20°C）時溶於水吸放熱的程度

< 步驟 >

- 1.取 3.0 克酒精加入內裝 8.0ml 蒸餾水的小燒杯中，燒杯外圍用保麗龍包覆，減少外界溫度影響，測量其溫度變化。
- 2.重複步驟將藥品改成乙二醇、甘油、葡萄糖、蔗糖，分別測量其溫度變化。

< 結果 >



放熱程度：酒精 > 乙二醇 = 甘油，吸熱程度：葡萄糖 > 蔗糖

溶蝕速率：乙二醇 > 甘油 > 葡萄糖 > 酒精 > 蔗糖 (實驗 1-3)

降溫速率：乙二醇 > 甘油 > 葡萄糖 > 蔗糖 > 酒精 (實驗 1-3)

< 說明與推論 >

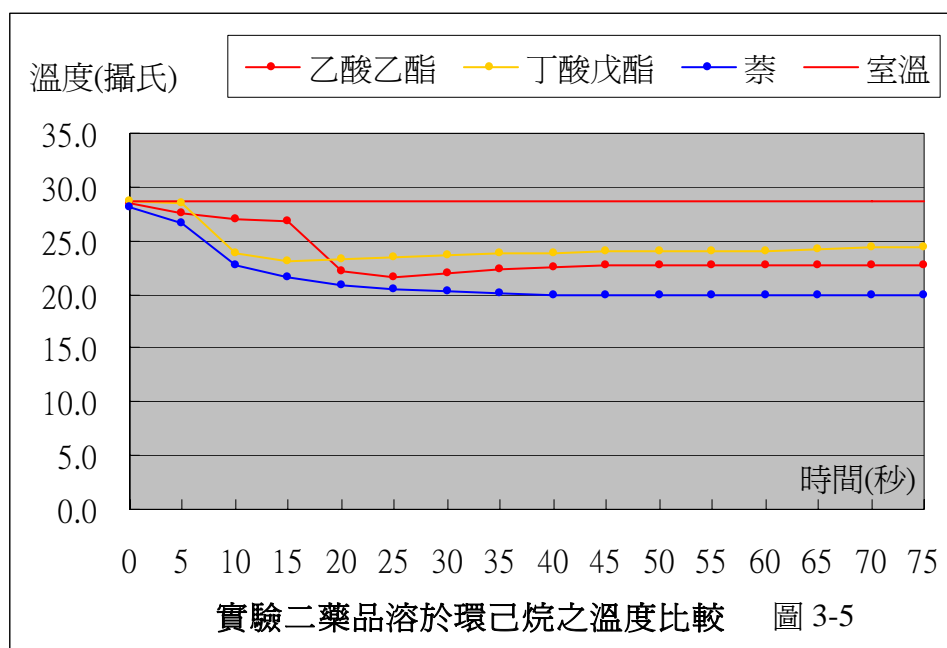
與先前的實驗 1-3 做比較，甘油與乙二醇對冰之溶蝕與降溫效果很好，皆有到 0°C 以下，但是溶於水時卻是放熱；而葡萄糖和蔗糖溶於水吸熱，但降溫卻不多。因此，我們更加確定溶解熱並非影響冷劑降溫之主要因素。

實驗 3-4 測量非電解質於實驗當時的水溫（約 20°C）時溶於環己烷吸放熱的程度

< 步驟 >

- 1.取 3.0 克乙酸乙酯加入內裝 8.0ml 環己烷的小燒杯中，燒杯外圍用保麗龍包覆，減少外界溫度影響，測量其溫度變化。
- 2.重複步驟將藥品改成乙酸戊酯和萘，分別測量其溫度變化。

< 結果 >



觀察以上數據的趨勢，其

吸熱程度：萘 > 乙酸乙酯 > 丁酸戊酯

降溫速率：乙酸乙酯 > 萘 > 丁酸戊酯 (實驗二)

溶蝕速率：乙酸乙酯 = 丁酸戊酯 > 萘 (實驗二)

< 說明與推論 >

與先前的實驗二做比較，雖然萘的吸熱程度較乙酸乙酯來的大，但對於冰的溶蝕效果卻不及乙酸乙酯來的好，更加確定影響冷劑降溫的主要因素不是溶解熱的想法。

【實驗四】探討溶解度對冷劑降溫是否影響

< 步驟 >

1. 由文獻上查到各種鹽類在不同溫度時的飽和濃度（表 10）

鹽類名稱	不同溫度下的溶解度 單位：Cm(藥品莫耳數/千克(水))		
	0°C	10°C	20°C
NaCl	6.09	6.11	6.13
NH ₄ NO ₃	16.8	21.5	27.1
KCl	3.72	4.14	4.56
KNO ₃	1.35	2.11	3.16
NH ₄ Cl	5.56	6.27	7.01
MgCl ₂	5.4	5.61	5.8
CaCl ₂	5.22	5.81	6.56

< 說明與推論 >

因為冰的溶蝕現象是發生在 0°C 或更低溫時，所以應該比較 0°C 及更低溫時之溶解度，與冰之溶蝕相關。

比較 0°C 時對水溶解度大小：



對冰溶蝕深度速率最快的鹽類是 -- NaCl、NH₄Cl。

對冰溶蝕降溫速率最快的鹽類是 -- NaCl、NH₄NO₃。

溶解度大小與鹽類對冰之溶蝕快慢及降溫實驗所呈現的結果相當吻合。

【實驗五】觀察不同濃度的鹽類降溫曲線

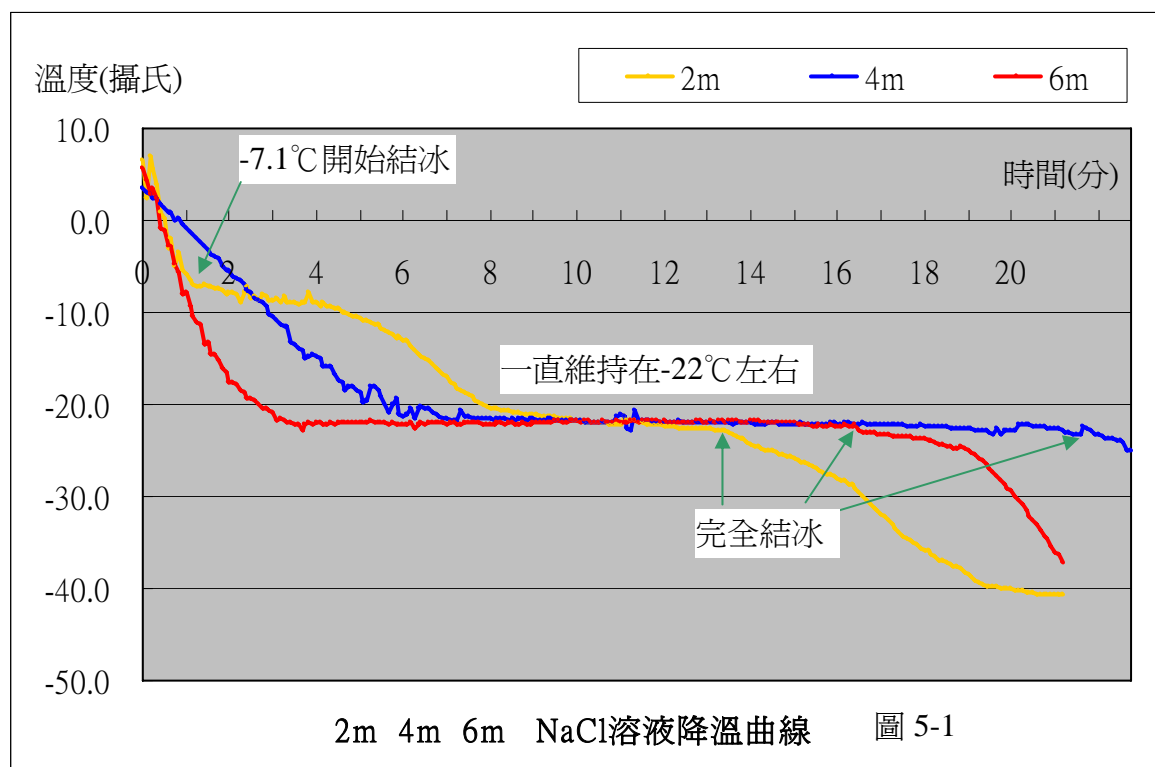
實驗 5-1 觀察 NaCl 溶液在不同濃度下的降溫曲線

< 步驟 >

1. 配 4.0m 的 NaCl 溶液，取溶液 75mL。
2. 以乾冰和丙酮當冷劑，從室溫開始降溫，觀察其溶液變化及溫度。
3. 將 NaCl 的濃度改成 2.0m 及 6.0m 重複步驟 1，並比較結果。

< 結果 > (表 11)

時間(分)	0	1	1.25	1.5	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2m	6.6	-5.8	-7.1	-7.2	-7.8	-8.7	-8.9	-10.7	-13.1	-17	-20.4	-21.1	-21.7	-22.1	-22.3
4m	3.4	-0.9	-2	-3.2	-5.4	-10.4	-14.7	-18.8	-21.4	-21.6	-21.6	-21.6	-21.7	-21.1	-21.9
6 m	5.6	-7.9	-11.1	-13.3	-17.5	-20.8	-22	-22	-22.2	-22.1	-22.1	-22	-21.8	-21.9	-21.8
時間(分)	13	14	15	16	17	18	19	20	21						
2m	-22.7	-24.3	-25.9	-28	-31.9	-35.8	-38.5	-40.1	-40.7						
4m	-22	-22	-22.1	-22.1	-22.1	-22.3	-22.7	-22.8	-22.6						
6 m	-21.9	-21.8	-22	-22.4	-23.2	-23.8	-24.9	-29.4	-36						



註：以上三種不同濃度的溶液皆無過冷現象

< 結果與推論 >

1. 2m 溶液於 -7.1°C 開始結冰，降溫至-22.0°C時，長時間維持非常微小的溫度震盪。
2. 6m 溶液慢慢變混濁先析出 NaCl 晶體，再結冰，也長時間維持-22.0°C的溫度間震盪。

實驗 5-2 觀察MgCl₂溶液在不同濃度下的降溫曲線

< 步驟 >

1. 配 4.0m的MgCl₂溶液，取溶液 75mL。
2. 以乾冰和丙酮當冷劑，從室溫開始降溫，觀察其溶液變化及溫度。
3. 將MgCl₂的濃度改成 2.0m及 5.0m重複步驟 1，並比較結果。

< 結果 > (表 12)

時間(分)	0	1	2	3	4	5	5.25	5.5	5.75	6	7	8	9	10	11
2m	13.0	9.2	0.3	-5.8	-14.0	-17.9	-18.6	-19.1	-19.1	-18.8	-21.1	-21.7	-23.8	-24.5	-26.6
4m	15.2	3.1	-4.7	-11.7	-19.0	-23.7	-24.5	-25.6	-26.3	-27.4	-28.7	-32.1	-36.2	-38.4	-40.0
5m	13.1	8.8	2.5	-4.2	-11.8	-15.6	-17.8	-16.7	-17.3	-18.1	-22.4	-26.0	-29.4	-34.7	-37.0
時間(分)	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23			
2m	-31.4	-30.1	-36.7	-38.1	-40.5	-43.2	-45.5	-48.4	-49.3	-47.5	-53.0	-54.6			
4m	-44.1	-25.3	-26.2	-28.0	-30.4	-32.1	-30.7	-29.6	-32.7	-36.5	-39.8	-41.1			
5m	-32.7	-19.1	-18.7	-18.6	-18.8	-18.7	-19.8	-21.8	-22.7	-26.7	-31.1	-35.6			

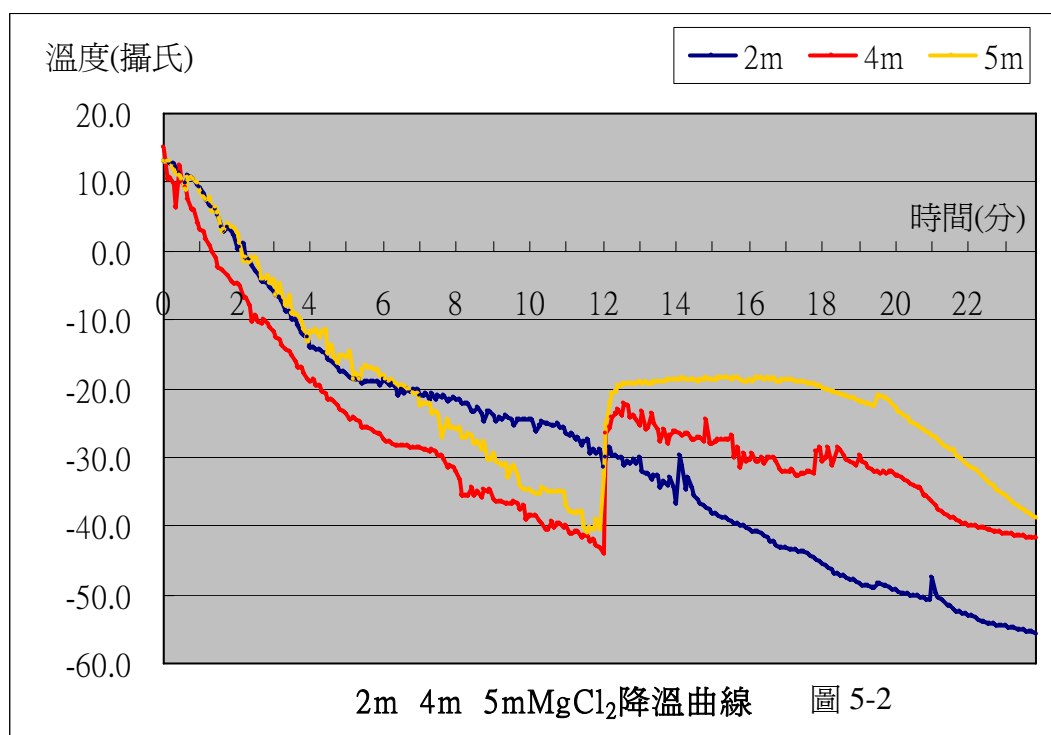


表 13

濃度 (Cm)	過冷最低溫(°C)	凝固點(°C)	析出晶體溫度(°C)	最後平衡溫度(°C)
2.0m	- 18.6	- 18.6	—	—
4.0m	- 44.1	- 22.3	—	—
5.0m	- 41.3	- 19.3	—	—

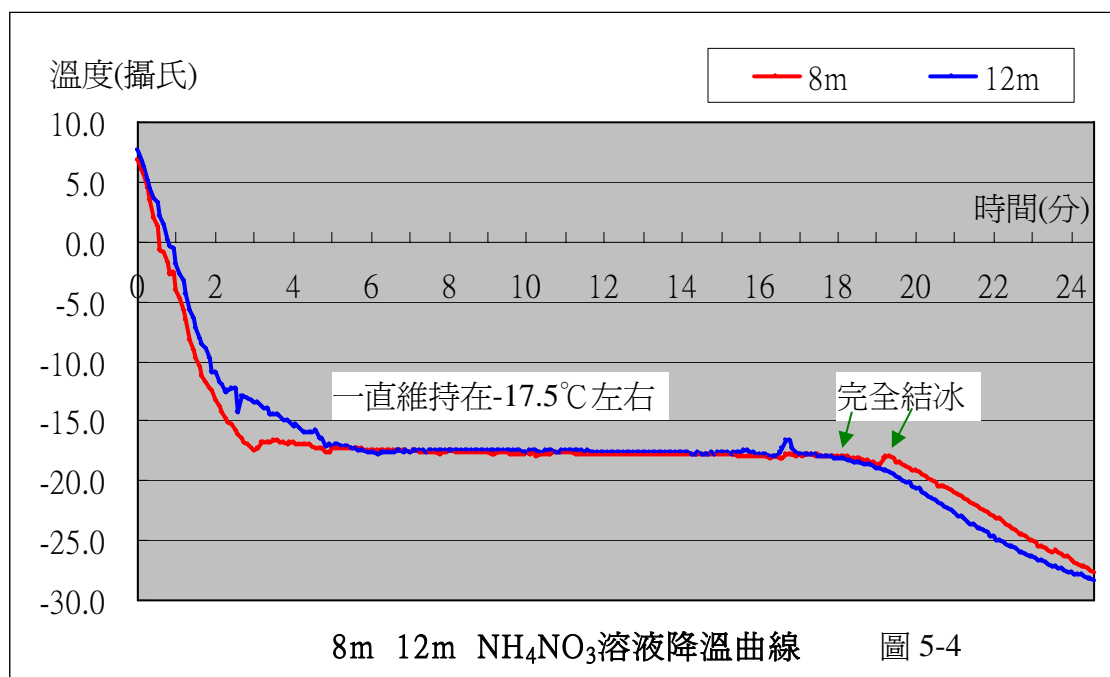
註：過冷後形成黏稠透明膠狀物，看不出有鹽類晶體或冰晶析出，可能是因為鎂離子有強烈的水合作用，且未觀察到平衡的溫度，其現象與其他鹽類不同。

實驗 5-3 觀察 NH_4NO_3 溶液在不同濃度下的降溫曲線

< 步驟 >

1. 配 8.0m的 NH_4NO_3 溶液，取溶液 75mL。
2. 以乾冰和丙酮當冷劑，從室溫開始降溫，觀察其溶液變化及溫度。
3. 將 NH_4NO_3 的濃度改成 12.0m重複步驟 1，並比較結果。

< 結果 >



8m的 NH_4NO_3 -17.2°C~-16.8°C結冰，12m的 NH_4NO_3 -17.4°C結冰。兩溶液均降溫至-17.5°C，維持一段時間。

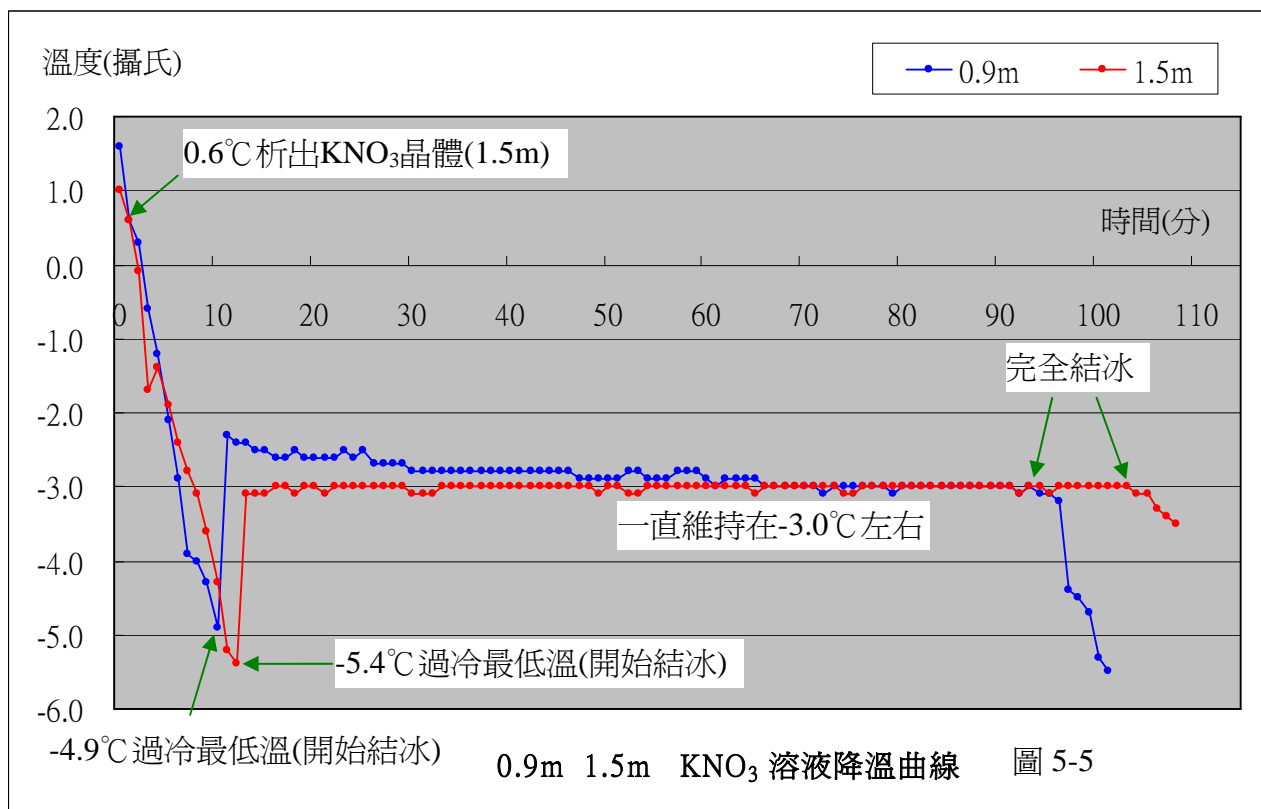
實驗 5-4 探討不同濃度 KNO_3 溶液降溫的降溫曲線與濃度變化

< 步驟 >

1. 配製 0.9m KNO_3 溶液。
2. 以鹽加冰為冷劑。
3. 測降溫曲線。
4. 重複步驟 1,2,3，濃度改為 1.5m、0.6m、0.3m，
5. 於降溫過程中的不同溫度時，抽取溶液測導電度，對照已知濃度之導電度，以內插法求溶液之濃度。

< 結果 1 > (表 13)

時間(分)	0	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	20	25
0.9m	1.6	-0.6	-1.2	-2.1	-2.9	-3.9	-4.0	-4.3	-4.9	-2.3	-2.4	-2.4	-2.5	-2.6	-2.5
1.5m	1.0	-1.7	-1.4	-1.9	-2.4	-2.8	-3.1	-3.6	-4.3	-5.2	-5.4	-3.1	-3.1	-3.0	-3.0
時間(分)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
0.9m	-2.8	-2.8	-2.8	-2.8	-2.9	-2.9	-2.9	-2.9	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.1	-5.3
1.5m	-3.1	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.1	-3.0	-3.0	-3.0	-3.1	-3.0



上圖大致可分為三部分

0~15 分：0.6°C 時 1.5m 溶液析出 KNO_3 晶體沉於杯底。有過冷的現象，1.5m 最低可達 -5.4°C，而 0.9m 則可達 -4.9°C，此時溶液開始結冰，整杯瞬間呈現思樂冰冰沙狀態懸浮，溫度迅速回升，1.5m 回到 -3.1°C，0.9m 回到 -2.3°C。

15~95 分：0.9m 的溶液溫度逐漸下降至 -3.0°C 左右，兩杯皆在 -3.0°C 附近維持一段長時間的水平，此時溶液中同時有固體和液體存在。

95 分以後：溶液皆完全結冰，溫度持續下降。

由導電度求濃度

0.9m (表 14)

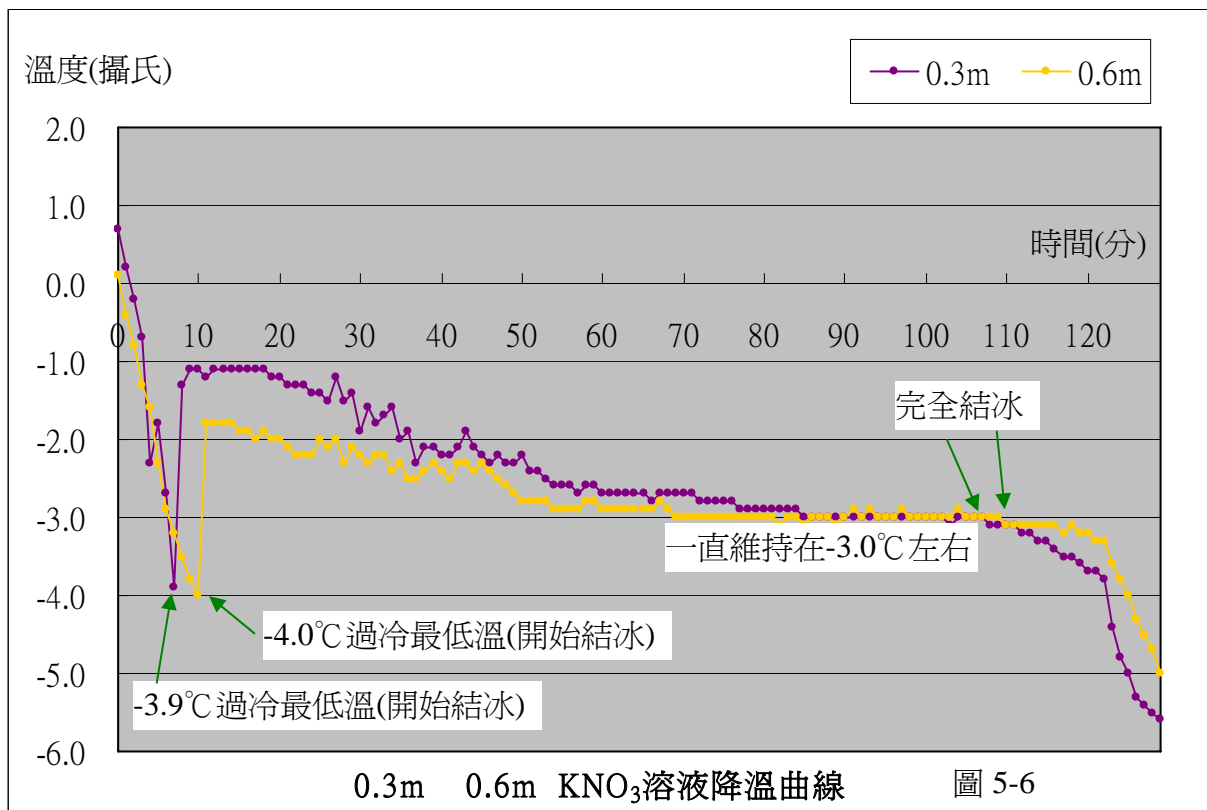
次數	1	2	3	4	5	6	7
導電度	80.2	81.4	82.3	84.1	86.4	89.3	88.9
溫度	-2.4	-4.0	-4.9	-2.8	-2.9	-3.0	-3.0
濃度	0.91	0.92	0.94	0.96	0.99	1.03	1.03
i	—	—	—	1.57	1.57	1.57	1.57

1.5m (表 15)

次數	1	2	3	4	5	6	7
導電度	107.0	96.9	95.5	89.1	89.0	88.9	89.0
溫度	-1.3	-4.0	-3.1	-3.0	-3.1	-3.0	-3.0
濃度	1.33	1.15	1.13	1.03	1.03	1.03	1.03
i	—	—	1.47	1.57	1.62	1.57	1.57

註：因某些溫度下的溶液尚未凝固，所以無法推算 i 值。

<結果 2>

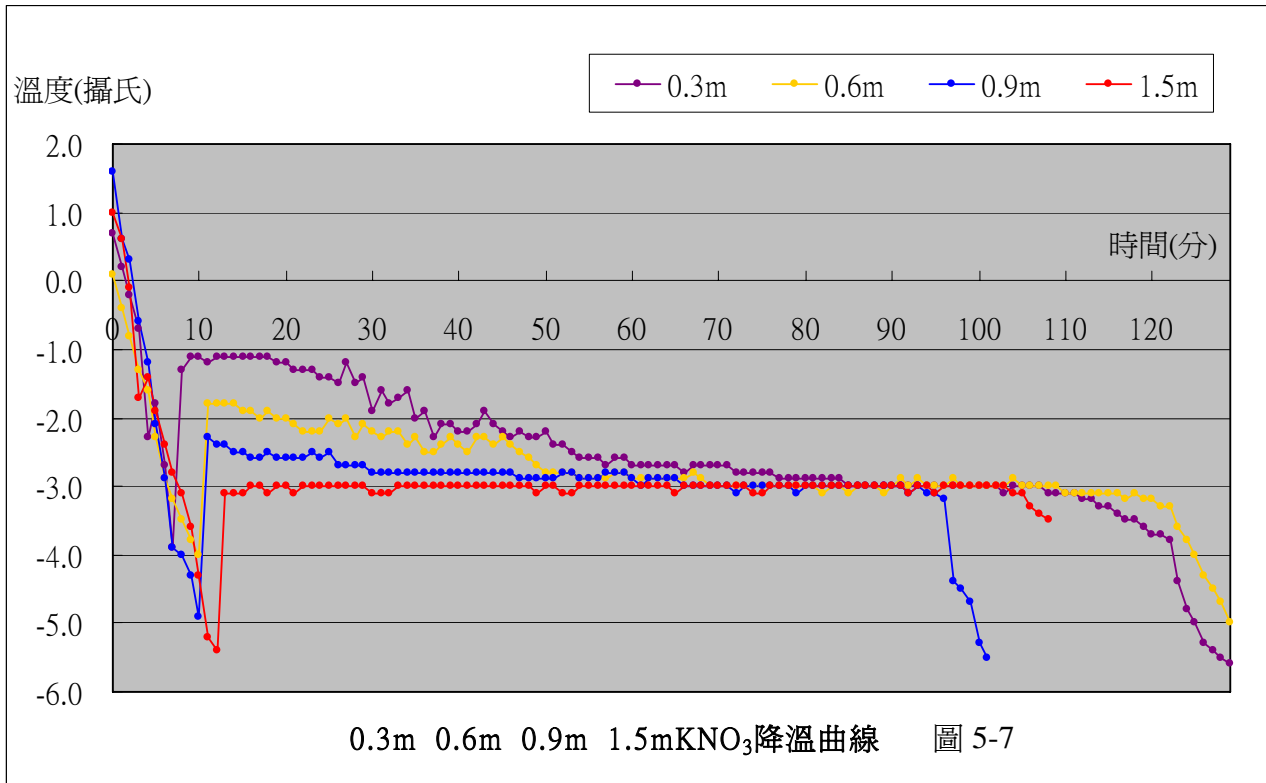


0~10 分：溫度不斷下降，兩杯溶液皆為透明無色，無晶體析出，皆有過冷現象。

10~110 分：兩杯溶液溫度皆緩慢下降至-3.0°C時即維持一段平衡。

110 分以後：完全結冰，溶液溫度持續下降。

總比較



濃度 (Cm)	過冷最低溫(°C)(開始結冰)	凝固點(°C)	析出 KNO ₃ 晶體溫度(°C)	最後平衡溫度(°C)
0.3m	-3.9	-1.1	-3.0	-3.0
0.6m	-4.0	-1.8	-3.1	-3.0
0.9m	-4.9	-2.3	-3.0	-3.0
1.5m	-5.4	-3.1	0.6	-3.0

< 說明與推論 > 表 15 ↑

1. 濃度越高的KNO₃過冷現象越明顯，四種濃度均有一段時間溫度維持在- 3.0°C 沒變，直到整杯溶液完全結冰後溫度才繼續下降。
2. 0.3、0.6、0.9m的KNO₃是先結冰，而 1.5m的KNO₃則是先析出晶體，過一段時間後才結冰。
3. 由測導電度推算溶液濃度
 - (1) 0.9m 溶液濃度漸增，直到-3.0°C 過冷結冰後濃度與溫度維持固定直到整杯溶液完全凝固。
 - (2) 1.5m溶液，自 0.6°C 析出晶體後，濃度漸減降至 -3.0°C 過冷結冰後，KNO₃濃度趨於一致，溫度也維持固定直到整杯溶液完全凝固。表示凝固過程中，水結冰溶劑逐漸減少，直到 KNO₃也達飽和濃度後，KNO₃濃度不再改變， KNO₃晶體也漸漸析出。

【實驗六】預測冷劑最低溫

< 步驟 >

1. 各種鹽類在不同溫度時的飽和濃度（見實驗四）
2. 求出各種鹽類 0°C、10°C、20°C 之溶解度的最佳化直線，估計 0°C 以下之溶解度；並求與直線 $T = -1.86 \times Cm \times i$ 之交點（ T ：凝固點的溫度(°C) Cm ：飽和溶液重量莫耳濃度 i ：理想溶液中電解質解離的粒子個數）

< 結果 >

由溶解度線性關係與與直線 $T = -1.86 \times Cm \times i$ 之交點（表 16）

	i=2	i=3	NaCl	NH ₄ NO ₃
直線方程式	$y = -0.2688x$	$y = -0.1792x$	$y = 0.002x + 6.09$	$y = 0.515x + 16.65$
R 值	$R^2 = 1$	$R^2 = 1$	$R^2 = 1$	$R^2 = 0.9975$
	KNO ₃	NH ₄ Cl	MgCl ₂	CaCl ₂
直線方程式	$y = 0.0905x + 1.3017$	$y = 0.0725x + 5.555$	$y = 0.02x + 5.4033$	$y = 0.067x + 5.1933$
R 值	$R^2 = 0.9915$	$R^2 = 0.9999$	$R^2 = 0.9992$	$R^2 = 0.9953$

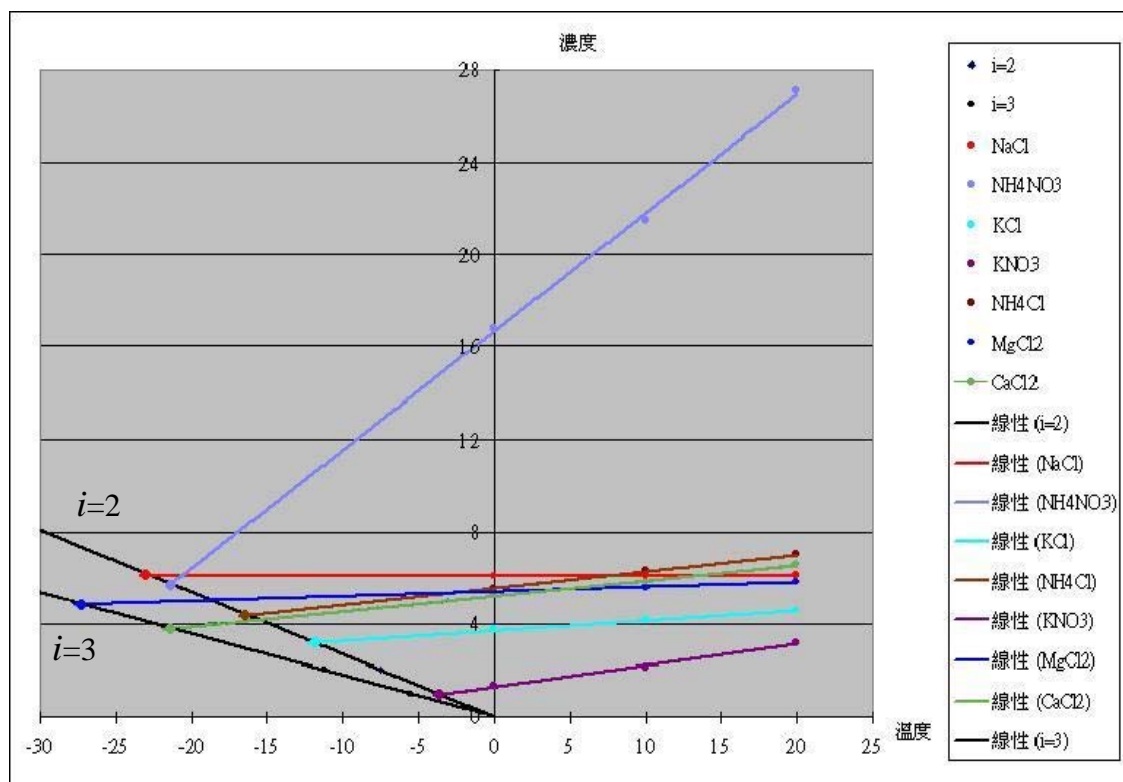


圖 6-1

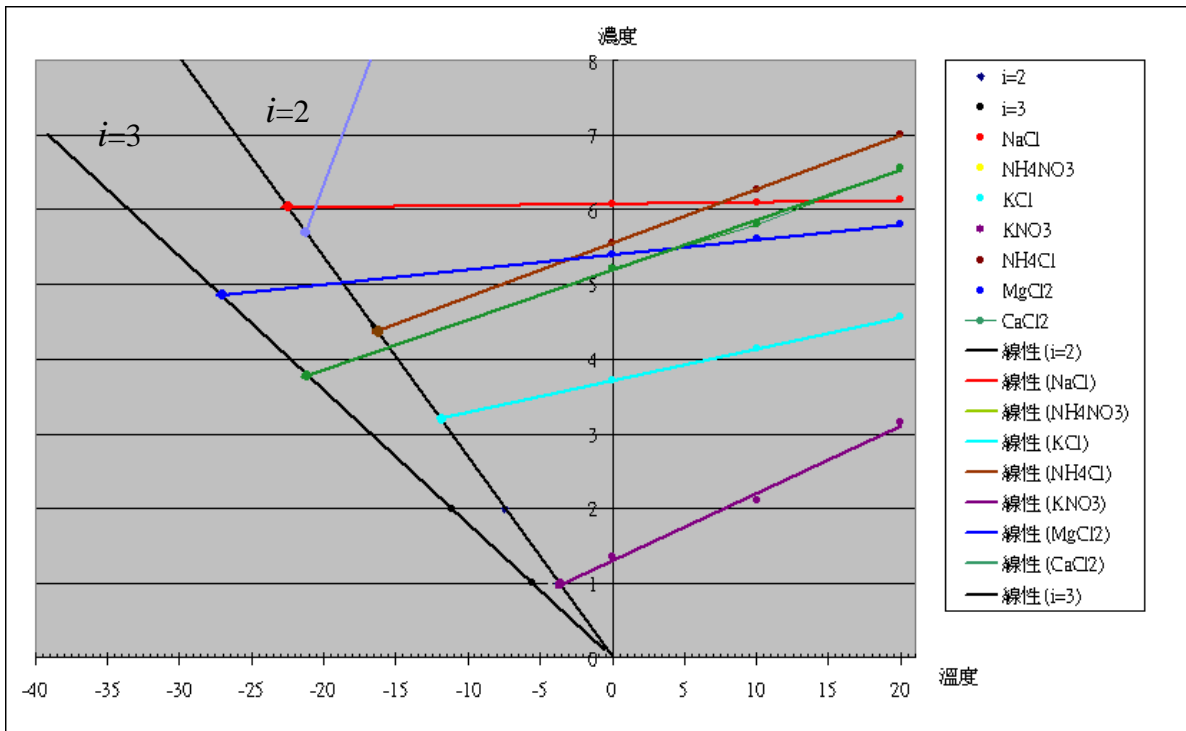


圖 6-2

預測冷劑所能達到之最低溫 (表 17)

	第一次	第二次	第三次	實測最低溫	預測最低溫
NaCl	-21.3	-21.4	-21.5	-21.5	-22.5
KNO ₃	-2.7	-2.9	-2.8	-2.9	-3.6
NH ₄ NO ₃	-14.7	-14.7	-15.0	-15.0	-21.2
NH ₄ Cl	-15.5	-15.3	-15.3	-15.5	-16.3
KCl	-10.8	-10.8	-10.8	-10.8	-13.6
CaCl ₂	-20.4	-17.9	-17.8	-20.4	-21.1
MgCl ₂	-19.0	-21.5	-20.3	-21.5	-27.1

伍、討論

1. 拉午耳定律無法由溶液蒸氣壓下降解釋冷劑溫度下降 —

由實驗發現溶質（酸、鹼、鹽及非電解質）接觸冰的瞬間就開始溶蝕並且降溫，均在界面上發生，並不需要由蒸氣壓達平衡(需要相當長的時間)造成凝固點下降。所以冷劑降溫不該由拉午耳定律之溶液蒸氣壓下降來解釋成因。下圖是拉午耳定律由溶液蒸氣壓下降量來解釋凝固點下降之成因($\Delta T = -1.86 \times Cm \times i$)，沸點上升的成因確實是因為溶液蒸氣壓下降所造成。

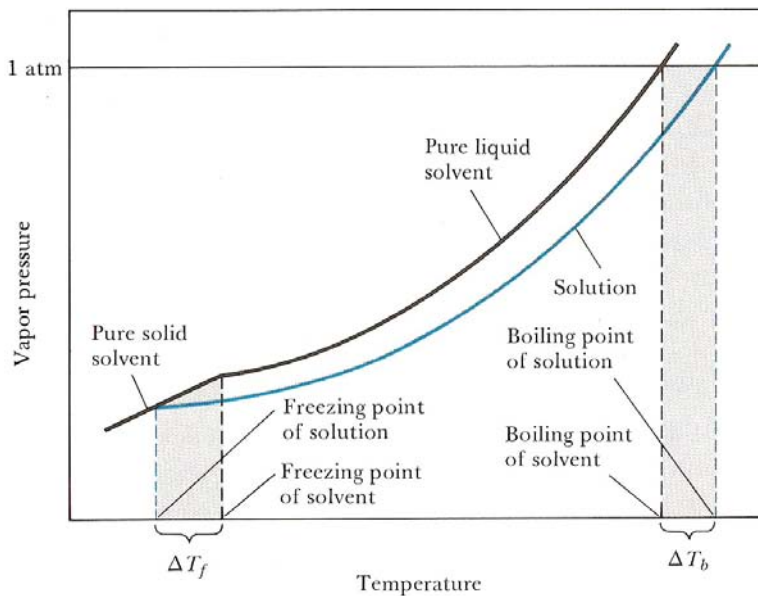


圖 7

2. 電解質不管溶於水是吸熱或放熱，與冰混合後皆可降溫至 0°C 以下。如NaOH加入冰則先溫度劇增，而後會持續降溫至 -7.7°C ， CaCl_2 甚至達 -13°C 。剛開始可能是強鹼溶解劇烈放熱，隨著濃度被稀釋，溶解所釋放的熱量漸漸變小。而後溫度可以降至 0°C 以下，氫氧化鈉應該持續釋放溶解熱，應該另外有一影響更大的吸熱效應導致系統降溫。且NaCl 溶於水中降溫最少，即吸熱最少。但是與冰混合時卻可以大幅度降溫，推測溶解熱對冷劑降溫並不是最重要之因素。
3. 由鹽類溶解度數據發現，低溫時 (0°C) 溶解度愈大的鹽類，則對冰的溶蝕與降溫速率愈快，且可達到之最低溫也是最低（如NaCl、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl ）NaCl、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 。在冰鹽溶蝕之界面溫度最低，極可能是鹽與冰兩種固體相接觸，互相溶解的趨勢使得冰的晶體內之氫鍵迅速瓦解而大量吸熱，造成系統快速降溫。
4. 溶解度大，溶解為放熱者，因為溶解放熱之影響導致無法快速降溫。但像 MgCl_2 可以緩慢降溫至零下 9°C ， CaCl_2 可以降溫至零下 13°C ，溶蝕速率相當快。

5. NaCl 溶液降溫過程中不管先析出 NaCl 晶體或再結冰，均長時間維持 $-21.9^{\circ}\text{C} \sim -22.1^{\circ}\text{C}$ 的溫度間震盪。這溫度恰是 NaCl 加冰混合之冷劑的最低溫。這是否因為冰加鹽混合後，冰因鹽溶入後造成固體結構瓦解，這個過程直到物系溫度降為 -22°C 時，冰溶化的速率與 NaCl 溶解之速率維持液相中達到 -22°C 時之飽和溶解度時，溫度即不再下降。這個溫度可由 NaCl 的溶解度曲線與拉午耳凝固點下降曲線 ($\Delta T = -1.86 \times Cm \times i$) 的交叉點求得。其餘幾種高溶解度鹽類溶液亦是如此。
6. 4.0 m 與 5.0 m MgCl_2 溶液均有非常明顯的過冷現象，比凝固點還低 20°C 以上。 MgCl_2 溶液凝固時呈黏稠之透明膠狀物，看不出晶體析出或冰晶形成。可能是鎂離子電荷密度高造成與水分子強烈水合的現象。

陸、結論

1. 造成冷劑降溫之主要因素並不是因為拉午耳定律中所提溶液蒸氣壓下降，那需要長時間在密閉系統中達平衡才能達成。而是鹽類溶入冰中瓦解晶體結構（內含氫鍵），大量吸熱造成降溫。所以，低溫時溶解度越大的鹽類，越容易造成冰的快速溶蝕與降溫。
2. 溶解熱也影響著冷劑降溫，由強烈放熱的強酸和強鹼加於冰上，先迅速升溫（48°C）而後再降溫至零下 4°C，可以得知冷劑降溫同時受到溶解熱與冰中瓦解氫鍵結構大量吸熱之影響。
3. 有機物固相環己烷加上萘也有溶解現象，只是降溫不像冰與鹽這麼低，因為破壞氫鍵需要吸收的能量比較大。所以，若兩種固體互溶之傾向夠大將使凝固點大幅下降。
4. 雖然冷劑降溫不能由拉午耳定律—溶液蒸氣壓下降來解釋，但是可以由拉午耳定律（ $\Delta T_f = k_f \times C_m \times i$ ）與鹽類低溫的溶解度來預測冷劑可能達到之最低溫。

柒、參考資料

- 1.第 46 屆 科展作品 冰源歷險記
- 2.曾國輝 化學 藝軒出版社
- 3.楊寶旺 (民 94)。高級中學 化學上。臺北市：龍騰
4. David, R. L. Editor-in-Chief.(2003-2004). *Handbook of chemistry and physics 84th*. CRC Press.

捌、附件

KNO₃已知濃度的導電數據與曲線 (表 18)

濃度(m)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
導電度	11.4	20.9	30.1	39.6	48.2	56.3	64.2	72.4	79.3	86.5	93.5	99.3	104.8	111.9	117.6
	11.4	20.9	30.2	39.7	48.1	56.2	64.0	72.5	79.5	86.5	93.5	99.3	104.8	112.0	117.6
平均	11.4	20.9	30.2	39.7	48.2	56.3	64.1	72.5	79.4	86.5	93.5	99.3	104.8	112.0	117.6

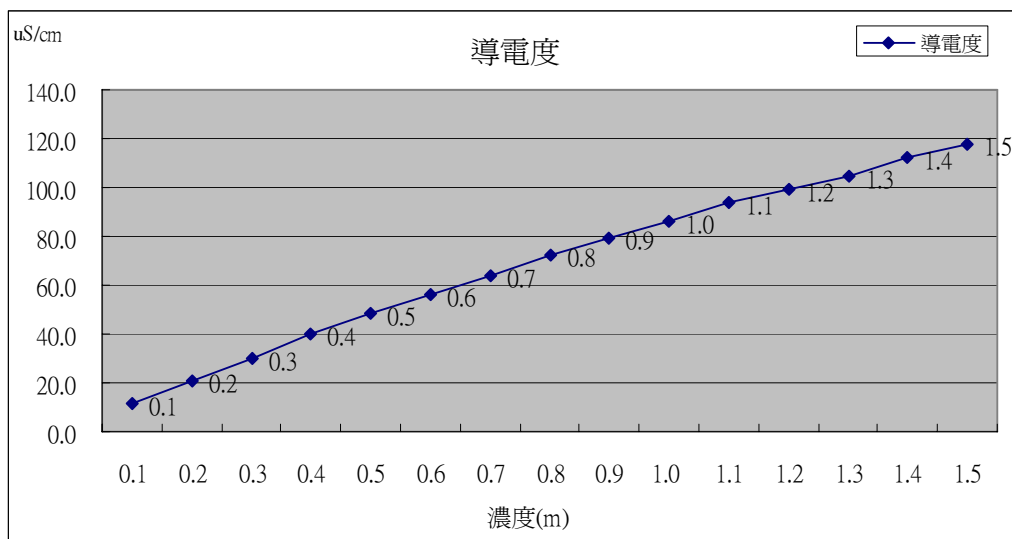
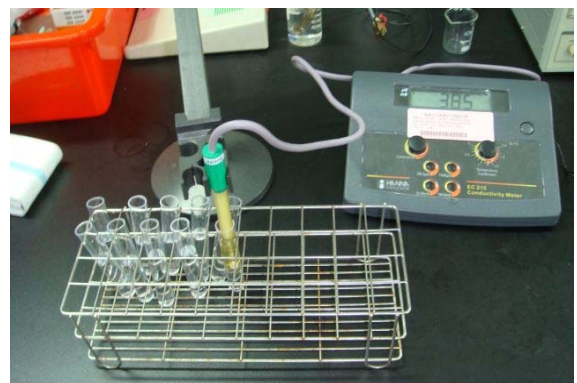


圖 8



熱電偶溫度計 (圖 9)



導電度儀 (圖 10)

【評語】 040207

作品能就無疑處找出可疑並加以研究，實驗精神值得鼓勵；
但實驗細節及現象解釋需多加強。