

以凝固點下降法測定尿素莫耳質量之教學探討

Teaching Method Discussion of the Determination the Molar Mass of the Urea by Freezing Point Depression

郭偉明 程桂祥 朱 良

Wei-Ming Kuo Kuei-Hsiang Chen Liang Chu

明志科技大學 化學工程系

Abstract

Using freezing point depression to determine the molecular weight of urea is a new lesson in experimental chemistry at senior high school. In this article, based on the view of education, we use a new concept to explain the experimental principles and methods as well as the way to analyze the data. This experiment is expected to be simple, reliable, safe and meaningful for teaching at senior high school. Each experiment has been performed over than 20 times. The results show high reproducibility and the error is less than 1%, even the maximum error is less than 5%. We also provide some suggestions for the instructional evaluation and the technician certificate examination in this experiment.

摘要

以凝固點下降法測定尿素莫耳質量的實驗，為高中新課程綱要 - 化學實驗課程內的實驗項目。本文針對此實驗，就教學的觀點，以新的觀念詳述其操作原理、操作方法、與檢討其正確的數據處理技巧。期使此實驗符合高中實驗教材之要求，簡單、確實、安全、有意義。文中每組實驗皆經過20次以上的實做，數據結果再現性高，誤差值大多在1%以內。即使最大誤差也不超過5%。文中對於本實驗教學上的評量，或術科操作檢定上的做法，也提供適當建議。

關鍵詞：課程綱要, 依數性, 凝固點下降, 過冷

1. 前言

以凝固點下降法測定尿素莫耳質量的教學實驗目的有下列五點：(1)驗證溶液的依數性 (2)學習利用凝固點下降法測定溶質莫耳質量 (3)學習繪製、判讀冷卻曲線 (4)觀察並了解過冷狀態的現象 (5)學習實驗數據的處理技巧。

實驗本身並不困難，但是做為教材，實驗就必須考慮到設備的質與量、操作時間、和實驗室的安全、與環保衛生。

設備的量應該足夠上課的需求，且能讓學生簡單的操作、清楚的讀出數據、且具有可信賴之準確度。在操作時間上，一般授課時間為3~4小時，因此實驗規劃也要讓學生能在這有限的時間內完成。另外，試藥的選擇與用量，攸關實驗安全與環保，也是值得討論的問題。

本文貢獻如下：

- (1) 訂定出教學實驗設備與玻璃儀器的規格。
- (2) 以實做結果檢討溶劑與溶質量最適匹配。
- (3) 製作簡單確實的標準操作手冊。
- (4) 決定數據的最佳處理方法。

2. 相關原理

溶液是由溶質與溶劑所組成，為均勻的混

合物。在熱力學中，稱符合拉午耳定律 (Raoult's law)的溶液為理想溶液。

2.1 拉午耳定律

拉午耳定律：在固定溫度下，理想溶液內每一成分所生成的蒸氣壓，等於該成分的莫耳分率與其為純溶劑時的蒸氣壓的乘積，且總壓 P_t 等於各成分蒸氣壓之和。如下式所列：

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad (1)$$

$$P_2 = x_2 P_2^* \quad (2)$$

$$P_t = P_1 + P_2 \quad (3)$$

P_i ：溶液中 i 物質的分壓，下標1為溶劑，下標2為溶質，下標0為溶液(以下皆同)。(Pa)

P_i^* ：i 物質在相同溫度下，純成分時的分壓，上標* 為純質。(Pa)

x_i ：溶液中 i 物質的莫耳分率。(–)

P_t ：平衡時溶液的總壓。(Pa)

溶液的依數性(colligative properties)，可以視為稀薄溶液中，溶質數對溶液性質的貢獻度，與溶質的種類無關。這些性質有：溶液的蒸氣壓下降(vapor pressure depression)、凝固點下降(freezing-point depression)、沸點上升



(boiling-point elevation)與滲透壓(osmotic pressure)。

電解質於溶液中解離生成離子，因此溶液中的粒子數隨著解離數而增加。若以依數性估算電解質於溶液中的性質，須於方程式中添加凡特荷夫 i 因數 (van't Hoff factor) 修正方程式。例如氯化鉀，溶於水中可生成鉀離子與氯離子，而其所導致溶液之凝固點下降 ΔT_f ，其方程式如下， $i = 2$ 。 K_f 為常數， C_m 為濃度。

$$\Delta T_f = i K_f C_m \quad (4)$$

2.2 凝固點下降方程式

若溶質為非電解質、非揮發性物質，且於溶液中為微量，則溶液蒸氣壓的貢獻唯有溶劑。當溶液中溶質的莫耳分率為 x_2 ，則由式(1)：

$$P_1 = (1 - x_2)P_1^* \quad (5)$$

$$(P_1 - P_1^*) = -x_2 P_1^* \quad (6)$$

$$(P_1^* - P_1) = x_2 P_1^* \quad (7)$$

$$\text{蒸氣壓差 } \Delta P = x_2 P_1^* \quad (8)$$

$$\Delta P = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P_1^* \quad (9)$$

ΔP ：純溶劑蒸氣壓與溶液蒸氣壓之差。(Pa)
 n_i ：溶液中 i 物質的莫耳數。(mol) 下標1為溶劑，下標2為溶質(以下皆同)。

於稀薄溶液 $n_1 \gg n_2$ ， $(n_1 + n_2) \approx n_1$ ，

$$\Delta P = Km_2 \quad (10)$$

m_i ：為質量莫耳濃度(mol/kg, m)。

K ：比例常數

接著，由理想氣體定律 $PV=nRT$ ，或參閱圖1，假設系統於一極小區域，可以假設：

$$\Delta P \propto \Delta T_b \quad (11)$$

$$\text{由式(10) } \Delta P \propto m_2 \quad (12)$$

因此可估算得溶液沸點上升溫差

$$\Delta T_b = K_b m_2 \quad (13)$$

同理也可估算得溶液凝固點下降溫差

$$\Delta T_f = K_f m_2 \quad (14)$$

K_b 稱為沸點上升常數， K_f 稱為凝固點下降常數。

水: K_b 值 $0.52^\circ\text{C}/\text{m}$ ， K_f 值 $-1.86^\circ\text{C}/\text{m}$ 。

式(11)僅是一個估算式，實際上壓力與溫度的變化並非線性，且 K 值與物質的變化與溶質濃度相關。只是在極小的溫度與濃度變化上，可以將其視為相關。此點由2.3 克勞修斯-克拉佩龍方程式導出即可了解。

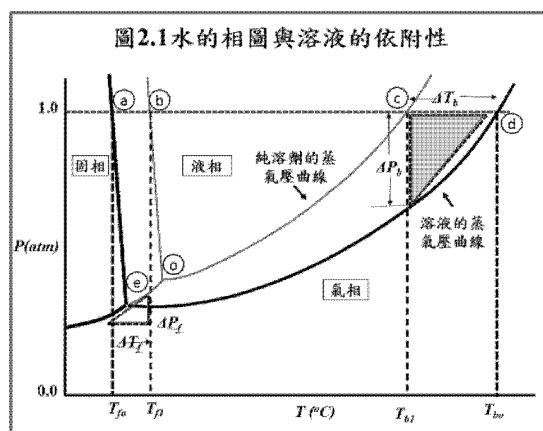


圖2.1 純水沸點上升與凝固點下降相圖

利用沸點上升求溶質的莫耳質量時， K_b 為正值(水 $K_b = 0.52^\circ\text{C}/\text{m}$)， T_{1b}^* ：純溶劑的沸點($^\circ\text{C}$)， T_{ob} ：溶液的沸點($^\circ\text{C}$)，則：

$$(T_{ob} - T_{1b}^*) = \frac{n_2}{w_1/1000} K_b \quad (15)$$

利用凝固點下降求溶質的莫耳質量時， K_f 為負值(水 $K_f = -1.86^\circ\text{C}/\text{m}$)，

T_1^* ：純溶劑的凝固點($^\circ\text{C}$)， T_o ：溶液的凝固點($^\circ\text{C}$)，則：

$$(T_o - T_1^*) = \frac{n_2}{w_1/1000} K_f \quad (16)$$

$$\text{凝固點下降 } \Delta T = \frac{w_2/M_2}{w_1/1000} K_f \quad (17)$$

$$M_2 = \left(\frac{w_2}{w_1 \times \text{slope}} \times 1000 \right) K_f \quad (18)$$

因為，式(18)中溶劑的質量 w_1 、凝固點下降常數 $K_f(\text{°C}/\text{m})$ 、與溶質的莫耳質量 $M_2(\text{g/mol})$ ，皆為定值。因此，可以將(18)式改寫為以 ΔT 對 w_2 之線性方程式， $y = A + BX$ ，如下式。

$$\Delta T = \left(\frac{K_f}{w_1 \times M_2} \times 1000 \right) w_2 \quad (19)$$

依照上式，於固定溶劑中，逐一加入溶質，測出溶液的凝固點。

再如表4.2 的數據，以凝固點下降度數 ΔT 對溶質總量 w_2 作線性回歸，求出斜率、截距 A 、與相關係數 R 。以 ΔT 對 w_2 作圖所得曲線為直線。

由式(19)所得斜率為：

$$\text{slope} = \left(\frac{K_f}{w_1 \times M_2} \times 1000 \right) \quad (20)$$

則溶質的莫耳質量：



$$M_2 = \left(\frac{K_f}{w_1 \times slope} \times 1000 \right) \quad (21)$$

線性回歸所求得之相關係數 R 值，可用為判斷實驗的精確度(R=0.999)。再由文獻值，算出實驗誤差。

實驗中，也可以下式簡單的求得各組數據之斜率：

$$slope = (\Delta T_2 - \Delta T_1) / (w_2 - w_1) \quad (22)$$

由上式所求得斜率之平均值，也可由式(21)求出溶質之莫耳質量 M_2 。

2.3 由克勞修斯-克拉佩龍方程式導出

凝固點下降方程式，也可由克勞修斯-克拉佩龍方程式、或由化勢之相平衡導出。

由馬克士威關係式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (23)$$

對於理想氣體，定義熵：

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (24)$$

$$\text{且 } V(v) >> V(s), dV = V(v) \quad (25)$$

$$\text{則 } \left(\frac{dp}{dt} \right) = \left(\frac{ds}{dv} \right) \quad (26)$$

$$\text{由式(24)} \quad \left(\frac{dp}{dt} \right) = \left(\frac{\Delta H}{TdV} \right) \quad (27)$$

$$dV = V(v): \quad \left(\frac{dp}{dt} \right) = \left(\frac{\Delta H}{TV} \right) \quad (28)$$

$$\text{理想氣體: } \left(\frac{dp}{dt} \right) = \left(\frac{\Delta H}{T} \right) \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (29)$$

$$\text{移項: } \left(\frac{dp}{P} \right) = \left(\frac{\Delta H}{RT^2} \right) dT \quad (30)$$

$$\text{積分: } \int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (31)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{Vm}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (32)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{Vm}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (33)$$

假設

- (1) P_s =純溶劑於溫度 T_0 之昇華壓
- (2) P =溶液於溫度 T 之蒸氣壓
- (3) P^* =純溶劑於溫度 T 之蒸氣壓
- (4) ΔHv 純溶劑蒸發焓， ΔHs 純溶劑昇華焓
昇華焓為熔解焓 ΔH_f 加上蒸發焓之和
 $\Delta H_f = \Delta H_s - \Delta H_v \quad (34)$

昇華壓與純溶劑蒸氣壓之比值：

$$\ln \frac{P_s}{P^*} = \frac{\Delta H_v(T_s - T)}{RT_s T} \quad (35)$$

昇華壓與溶液蒸氣壓之比值：

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{\Delta H_s(T_s - T)}{RT_s T} \quad (36)$$

兩式相減

$$= \frac{\ln P_s - \ln P^* - \ln P_s + \ln P}{RT_s T} = \frac{\Delta H_v(T_s - T) - \Delta H_s(T_s - T)}{RT_s T} \quad (37)$$

$$\ln P - \ln P^* = - \frac{(\Delta H_s - \Delta H_v)(T_s - T)}{RT_s T} \quad (38)$$

$$\ln \frac{P}{P^*} = - \frac{(\Delta H_s - \Delta H_v)(T_s - T)}{RT_s T} \quad (39)$$

$$- \frac{\Delta H_f(T_s - T)}{RT_s T} = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_s T} \quad (40)$$

$$\ln \frac{P}{P^*} = \ln \frac{x_1 P^*}{P^*} \quad (41)$$

$$\ln(1 - x_2) = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_s T} \quad (42)$$

$$-x_2 = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT^2} \quad (43)$$

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT^2}{\Delta H_f} \right) x_2 \quad (44)$$

$$m_2 M_1 = \Delta H_{m,1,f} \left(\frac{1}{RT_{m,1}^2} \right) \Delta T_f \quad (45)$$

$$\text{凝固點下降常數 } K_f = \frac{M_1 RT^2}{\Delta H_{m,1,fus}} \quad (46)$$

$$\text{凝固點下降方程式: } \Delta T_f = K_f m_2 \quad (47)$$

莫耳質量：

$$M_2 = \left(\frac{K_f}{w_1 \times slope} \times 1000 \right) \quad (48)$$

3. 實驗操作

3.1 實驗前準備

檢查電子溫度計：確認其電力正常，單位為 °C，顯示小數點位數為2位。清洗所有玻璃儀器設備，洗淨後應該擦拭乾淨。測試用試管（標示為試管 A）務必事先烘乾備用。

3.2 玻璃儀器與設備

主要設備與玻璃儀器如下：(1)電子數位式溫度計，一套(精確至小數點第2位) (2)玻璃試管，一個(內徑3.5 cm φ 長度為13.5 cm，另附已穿2孔之矽膠蓋) (3)大燒杯(1 L)，一個(做為冰浴槽) (4)秤量瓶或100 mL 小燒杯一個(秤量試藥用) (5)包覆膠膜攪拌棒，一支(或採用攪拌器一套) (6)簡易溫度計，一支(監控冰浴槽溫度，低於 -6 °C) (7)藥匙，一支 (8)數位式計時器，一個 (9)試管架，一組(固定試管、溫度計、與攪拌器) (10)冰桶(6.0 L)，一個 (11)塑膠盆，一個。公用設備，為大氣壓力計與精密天平。

實驗藥品：尿素、食鹽、純水，也可取蔗糖或氯化鉀等鹽類提供學生嘗試。

3.3 測定溶劑凝固點

- (1) 取一 6 L 塑膠冰桶，另取一 1.0 L 燒杯將



- 其置入塑膠冰桶中，加滿冰塊。
- (2) 於加滿冰塊之1.0 L 燒杯內撒食鹽30 g，再加100mL 冰水作為冰浴。冰浴溫度恆保持在 - 6°C 以上。
 - (3) 以精密天平秤重試管 A(附加矽膠蓋)，再將管內注入約60 mL 純水，加蓋稱重，紀錄溶劑純水重量為 $w_1(g)$ 。
 - (4) 確認冰浴槽溫度小於 - 6 °C，(每次操作前皆須確認)。
 - (5) 將試管 A 塞上穿孔之矽膠塞，並插入攪拌棒與電子式溫度計。將其置入1.0 L 冰浴中。
 - (6) 不停的攪拌試管內的溶液，並觀察管中溫度下降之情形。
 - (7) *當試管之溫度降至5 °C，開始記錄溫度隨時間的變化率。(於0 °C 前每降1.00 °C 記一次時間，之後每隔0.10 °C 記點一次)。
 - (8) 當溫度降至最低溫度(過冷溫度)，溫度會突然迅速躍升(約1~3秒間)至最高點，並維持固定溫度3~5分鐘不再變化。記錄過冷之最低溫度，與溫度維持3分鐘不再變化時之溫度，決定此點為溶劑之凝固點。
 - (9) 如果溫度沒有迅速達到冰點，(超過1分鐘仍斷續變化)，表示冰浴槽不夠冷(-6 °C 以下)，此時終點溫度會有誤差。請加溫熔化後再重做一次。
 - (10) 取出試管 A，觀察試管中之試樣已經凝結為固體。將試管置入約40°C 水浴中加熱，使凝結溶液熔化成清澈溶液。
- *由任課老師決定是否繪製冷卻曲線。
- ### 3.4 測定溶液凝固點(至少三次)
- (1) 精稱0.2 g 尿素，將尿素倒入試管 A 中。塞上矽膠塞，於40°C 水浴，振盪混合，約5分鐘，令試樣完全溶化。
 - (2) 將試管 A 塞上矽膠塞，並插入攪拌棒與電子式溫度計，置入1.0 L 冰浴中。
 - (3) (以下操作如同前述溶劑凝固點測定之操作。)
 - (4) 不停抽動攪拌棒，混勻試管內溶液的溫度，並觀察管中溫度下降之情形。
 - (5) *當試管之溫度降至5 °C，開始記錄溫度隨時間的變化率。(於0 °C 前每降1.00 °C 記一次時間，之後每隔0.10 °C 記點一次)。
 - (6) 當溫度降至最低溫度(過冷溫度)，溫度會突然迅速躍升(約1~3秒間)至最高點，並維持3~5分鐘不再變化。記錄過冷之最低溫度，
- 與溫度維持3分鐘不再變化之溫度，判斷此點為溶劑之凝固點，第1組溶液之凝固點。
- (7) 取出試管 A，將試管置入約40°C 水浴中加熱1分鐘，使凝結之試樣熔化為液體。
 - (8) 再精稱0.2 g 尿素，繼續將尿素倒入試管 A 中。塞上矽膠塞，於40°C 水浴，振盪混合，約5分鐘，令試樣完全溶化。
 - (9) 重覆前述步驟，求得進料後第2組溶液凝固點之數據。
 - (10) 再精稱 0.2 g 尿素，繼續將尿素倒入試管 A 中。重覆前述步驟，求得進料後第3組溶液凝固點之數據。
 - (11) 重複加入溶質，相同的操作，可以獲得3組溶液凝固點之數據，最後溶液內尿素總量約為 0.6 g。
 - (12) 將每次測量所得數據，於方格紙上以溫度為縱座標，以時間為橫座標，畫出各組數據之冷卻曲線。由圖，讀出冷凝時過冷(supercooling)之最低溫度。
 - (13) 以公式計算每次實驗所得溶質之莫耳質量，紀錄之。
 - (14) 求出溫度差與累積質量之斜率：
 - (15) 或以 ΔT 與 w_t 相關之線性回歸，求出斜率：
- $$\text{視 } \Delta T = \left(\frac{K_f}{w_1 \times M_2} \times 1000 \right) w_2 \text{ 為線性方程}$$
- 式， $y = A + Bx$ ，亦即 ΔT 與 w_2 相關。求出斜率、截距與相關係數。
- 因為斜率， $slope = \left(\frac{K_f}{w_1 \times M_2} \times 1000 \right)$ 求得溶質之莫耳質量，
- $$M_2 = \left(\frac{K_f}{w_1 \times slope} \times 1000 \right) \quad (49)$$
- (16) 圖解：以溫度差 ΔT 為縱座標，累積質量 w_t 為橫座標，畫出數據間的線性關係。
*由任課老師決定是否繪製冷卻曲線。
 - (17) 清潔與整理
將儀器設備整理好，並擦拭桌面，繳交數據，繳回溫度計。
試管 A 實驗後要以試管刷刷乾淨，因尿素會沾黏管壁。
 - (18) 注意事項
 - A. 實驗中需要不斷的攪拌溶液，以確保溫度均勻。
 - B. 如果單獨操作可以考慮攪拌器。或免除紀錄溫度- 時間相關之冷卻曲線。
 - C. 冰浴槽保持低於 - 6 °C，過冷時之最



- 低溫度與凝固點皆會受此影響。冰浴槽的溫度，決定實驗的成敗關鍵。當冰浴槽溫度高於 -6°C 則加冰加鹽降溫。
- D. 每次操作約20~30分鐘，4次操作120分鐘應該可以完成實驗操作。也有足夠時間計算，整理報告。
- E. 實驗後，溫度計須確實擦拭乾淨，因為鹽分容易腐蝕金屬。
- F. 溫度探針不防水，請勿沾濕。

4. 數據處理

實驗過程數據紀錄的項目，如表4.1所列。參考數據為(1)當天之大氣壓力 (2)室溫與 (3)冰浴槽的溫度。主要的數據為(1)溶劑的質量 w_1 (2)每次溶質的用量 w_t (3)每次過冷最低溫度 T_c (4) 每次溶液的凝固點 T_f 。

數據處理時之相關數據為 (1)溶質於試管內之累積量 w_t (2)溶液凝固點下降度數 ΔT (3)估算莫耳質量 M_i (4)斜率 $\Delta T/\Delta w_t$ (5)誤差 (6)溶劑溶質比(7)線性回歸計算之斜率 B 、截距 A 、相關係數 R 數據(8)實驗求得之莫耳質量 M_i (9)實驗誤差 $e\%$ 。表4.1 為了解最適溶劑與溶質比所做實驗。當溶劑為 62.421g 時，最適比值以不超過1%為最佳。如表4.2所示，表中若取2,3,4項做線性回歸，所求尿素莫耳質量之值，誤差為1.14%。表4.1與

4.1 ΔT 對累積量 w_t 相關

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
表4.1 實驗數據處理(取9點數據)										
9月21日	溶劑	純水	體積(mL)	60	質量(g)	62.421	大氣壓力	764.00	室溫 $^{\circ}\text{C}$	31.5
Urea M(g/mol)	60.06	k_f	-1.86							
每次用量	冰點	累積量	溫差	累積量	莫耳質量	斜率	最低溫度	誤差	溶劑溶質比	
$w_t(\text{g})$	T_i	w_t	ΔT	w_t	M_i	$\Delta T/\Delta w_t$	T_s			
1 0	-0.10			0			-1.77			
2 0.1926	-0.20	0.1926	-0.10	0.1926	57.39		-2.23	-4.45%	0.31%	
3 0.1880	-0.29	0.3806	-0.19	0.3806	59.69	-0.48	-2.90	-0.62%	0.61%	
4 0.1994	-0.39	0.5800	-0.29	0.5800	59.60	-0.50	-2.43	-0.77%	0.93%	
5 0.5706	-0.68	1.1506	-0.58	1.1506	59.11	-0.51	-2.43	-1.58%	1.84%	
6 0.5008	-0.93	1.6514	-0.83	1.6514	59.29	-0.50	-2.48	-1.29%	2.65%	
7 0.5284	-1.19	2.1798	-1.09	2.1798	59.59	-0.49	-2.97	-0.78%	3.49%	
8 0.9882	-1.66	3.1680	-1.56	3.1680	60.51	-0.48	-3.52	0.75%	5.08%	
9 1.0119	-2.13	4.1799	-2.03	4.1799	61.36	-0.46	-3.47	2.16%	6.70%	
						-0.4901	60.80	莫耳質量	60.99	
	斜率B	-0.48633	截距A	-0.01				相關係數R	-0.9999	
	莫耳質量M			61.27				誤差	2.02%	

表4.1 實驗數據處理(取9點數據)

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
表4.2 實驗數據處理(取前3點數據)											
9月21日	溶劑	純水	體積(mL)	60	質量(g)	62.421			大氣壓力	764.00	室溫 $^{\circ}\text{C}$
Urea M(g/mol)	60.06	k_f	-1.86								
每次用量	冰點	累積量	溫差	累積量	莫耳質量	斜率	最低溫度	誤差	溶劑溶質比		
$w_t(\text{g})$	T_i	w_t	ΔT	w_t	M_i	$\Delta T/\Delta w_t$	T_s				
1 0	-0.10			0			-1.77				
2 0.1926	-0.20	0.1926	-0.10	0.1926	57.39		-2.23	-4.45%	0.31%		
3 0.1880	-0.29	0.3806	-0.19	0.3806	59.69	-0.48	-2.90	-0.62%	0.61%		
4 0.1994	-0.39	0.5800	-0.29	0.5800	59.60	-0.50	-2.03	-0.77%	0.93%		
						-0.4901	60.80	莫耳質量			
	斜率	-0.49056	截距	0.00				相關係數R	-0.9999		
	莫耳質量M			60.74				誤差	1.14%		

表4.2 實驗數據處理(取前3點數據)

將表4.1的實驗數據，取其溫度差 ΔT 與累積質量 w_t 做線性回歸分析，作圖可以得到如圖4.1所示之圖形。計算所得斜率也與由 $\Delta T/\Delta w_t$ 之平均值，計算之值相近。藉由斜率，利用式(20)可以估算出溶質較精確的莫耳質量。實驗的準確度，也可由相關係數 R 趨近於1確認。

表4.1數據，在第5項數據，顯示最大偏差，這是因為依數性對高濃度溶液產生偏差。表4.2之相關係數皆為0.9999，因此實驗是值得信賴的。

依實驗數據分析，如果在相同的情況下，我們每次的實驗，其斜率皆應該為定值。因為，如式(49)所示，式中唯一變數為溶劑的量 w_1 。

$$\text{slope} = \left(\frac{K_f}{w_1 \times M_2} \times 1000 \right)$$

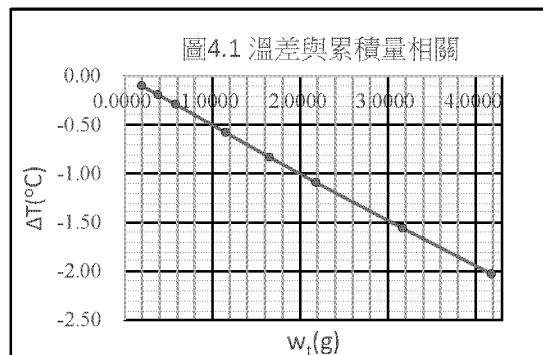


圖4.1 溫差對累積量作圖

4.2 實際狀況下 ΔT 對累積量 w_t 相關

實際上，在溫度差 ΔT 與累積質量 w_t 所畫出之直線上，其斜率並非處處吻合。參考表 4.1 之實驗數據即可了解，事實上在第 5 點數據上，有一較大偏差的斜率。這偏差如何產生？

在式(7)導式時，曾經假設， $n_1 \gg n_2$ ，亦即於稀薄溶液中， $(n_1 - n_2) \approx n_1$ 。如今，我們重新考慮：

$$\text{若 } \Delta T = kx_2 \text{ 成立, } \Delta T = k \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \text{ 在}$$

此，不考慮刪除 n_2 ，直接計算斜率。且假設溶質分子量 M_2 已知。

若水的質量為 62.4210 g，水的莫耳質量為 18.00 g/mol，尿素的莫耳質量為 60.06 g/mol，皆為固定之已知數據。改變試管內尿素的質量，測量不同的凝固點下降次數。將已知數據代入：

$$\Delta T = k \frac{w_2(g)}{208.27(g) + w_2(g)} \quad (50)$$

$$\Delta T(208.27g + w_2g) = kw_2(^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}) \quad (51)$$

以左式對右式之 w_2 作圖，觀察其趨勢如圖 4.2 所示。由圖可以了解，事實上 ΔT 與累積量 w_t 並非線性相關。若取其初始斜率(如圖 4.1)，可以吻合實驗數據處理時之狀況，並求得溶質之分子量。

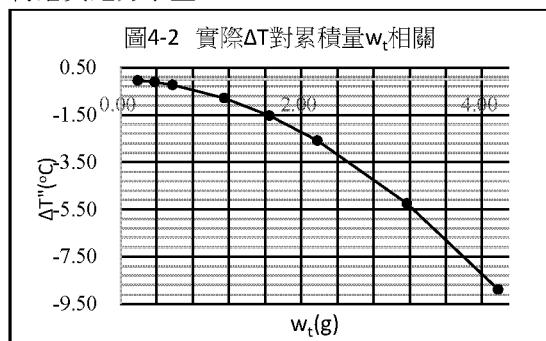


圖 4.2 實際溫差對累積

4.3 莫耳質量 M 對累積量 w_t 相關

由每次實驗的數據，所估算出的莫耳質量難免都存在著誤差。因為電子式溫度計只能讀到小數點後兩位數，即精密度為 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 。我們若以溶質累積量對莫耳質量作圖，可得如圖 4.3 所示之曲線。圖 4.3 存在的弔詭為曲線如 N 字形，對於其他含有不同成分之溶液(例如蔗糖水溶液)所得圖形皆相同。

解釋曲線凸出之區域，正是導式所做假設 $n_1 \gg n_2$ ，不再成立的開始。

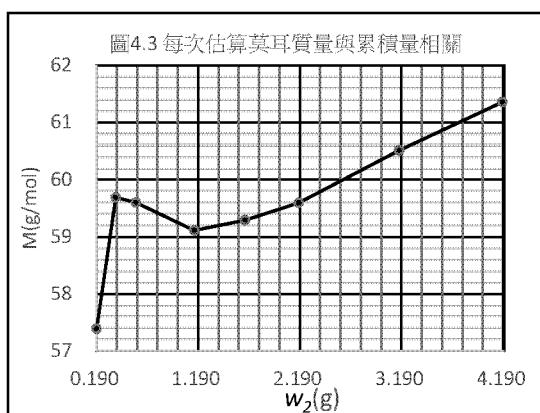


圖 4.3 每次估算的莫耳質量與累積量相關

4.4 冷卻曲線

冷卻曲線是溫度隨著時間變化的曲線，如圖 4.4。溶液凝結需要足夠能量才能結晶。當過冷至最低溫度時，溶液內晶種生成，立即迅速傳播，使得溶液立刻凝結。此時，溫度應該瞬間回升至溶液冰點。正常情形下，當冰浴槽溫度能夠保持在 -6°C 以下，應該在 1 秒內達到冰點，且溫度不再變化。如果，溫度斷續變化，表示冰浴槽不夠冷，應該將凝結的溶液於 30°C 水槽中加熱熔化，再將冰浴加冰加鹽，重做一次。

冰浴槽的溫度，決定實驗的成敗關鍵。

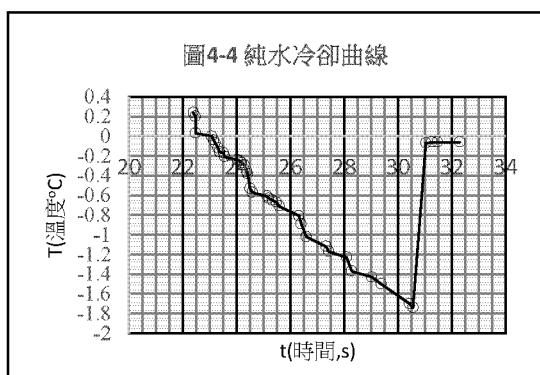


圖 4.4 冷卻曲線

4.5 其他相關

1. 溫度計的選擇:

數位式電子溫度計精確度為：

$\pm 0.01^{\circ}\text{C} (\pm 0.01^{\circ}\text{F})$ ，誤差難免。因此必須以線性回歸處理數據，以吻合其準確度。

2. 試管:

經過多次實驗，決定試管最適規格為：

內徑：3.5 cm 長 13.5 cm 試管容量為 100 mL。

捨去傳統使用的外套管，經實驗確認，沒



有外套管並無影響，反而能增快溫度的傳導，減少操作時間。

3. 操作時間：

配合上課時間，約3~4小時。做完一次完整的實驗，須做4項操作，每一項操作約30分鐘，共120分鐘。尚有足夠時間整理報告。當溶液量愈多，操作時間相對增加，攪拌的難度也增高。

4. 溶質比：

由圖4.1 以溫度差 ΔT 對累積質量 w_t 所作曲線，可以看出此曲線幾乎為一直線。因此，觀念上似乎感覺溶質量多寡與實驗的結果無關。而且溶質量愈多，凝固點下降差異愈大，精確度應該愈好？

此點看法其實不然。理論上溶液要吻合依數性，必須是極稀薄溶液。如果溶質量增加，則誤差自然增加，此觀念可以由圖4.2 看出。再者，由表4.1 的數據可以看出是實上在第5點數據會產生偏差，這個現象在以蔗糖為試樣的實驗中也同樣發生。因此在溶劑與溶質的混合比為1%以下時，才可以得到最好的結果。

譬如，當以60 g 純水為溶劑時，我們常取每次進料0.2 g，共三次。實驗的結果，誤差值約為1%左右。如果在同樣溶劑量下，每次進料0.5 g，共三次。實驗的結果，誤差值約為3~5%左右。

當溶劑為60克時，溶質最適量為每次添加0.2克。總共3次進料，試管內溶質最後累積量為0.6克。如此溶劑與溶質的比例在1%內。

試管容量為100 mL，溶劑之最適用量約為60 mL。若於此試管，加入80 mL 溶劑，當以攪拌棒混勻溫度時，溶液會從攪拌小孔濺出，影響實驗。再者，溶劑量增加，固然可以使得溶質用量增加，但是也會使得操作時間增加。

5. 斜率計算：

斜率可以用式(22) 計算，再求其平均值。但是仍建議指導學生以計算器，用線性回歸計算，求出斜率、截距、與相關係數，較為準確。

6. 實驗術科檢定：

本項目實驗，若做為期末術科檢定，建議讓考生免除記錄溫度隨時間的變化率。亦即可以讓考生不用畫出冷卻曲線。如此才能讓學生輕鬆操作(因為溫度變化很快)。

但是，過冷之最低溫度仍須記錄，此點雖然不是關鍵，但是它卻能讓學生了解過冷狀態的現象。

相關係數 R 可以做為學生操作精確度的考核，R 可以要求至0.999。準確度則以在5 % 誤差範圍內不扣分為準。

5. 結論

本文是站在教學的角度上來做研究，因此沒有用到非常昂貴的設備、或高精密度的裝置。但是，我們仍期許自己盡心構思、不斷嘗試，做出符合教學的教材，讓這實驗能符合簡單、確實、安全、有意義、且能滿足學分數的要求。

過去採用貝克曼溫度計測量微量熱變化，因為它能精確的測量到 0.001 °C 的溫度差。但是，由於水銀的毒性，貝克曼溫度計已被禁用。目前，能夠取代貝克曼溫度計的電子溫度計造價昂貴，不適於用在一般實驗室。常用的數位式電子溫度計，只能測到小數點後2位精確度。

溫度計的精確度會造成實驗結果極大的偏差。因此，實驗不能只做一次就決定結果。本實驗在固定的溶劑中，逐次加入溶質，在獲得一系列數據後，再利用線性回歸，獲得數據間的相關，使誤差趨於最小。

對於溶液凝固點的判斷，過去，我們總是被要求畫出冷卻曲線，再由曲線作圖下判斷溶液的凝固點。事實上，經過多次的實驗證實，只要冰浴槽夠冷(-6 °C 以下)，溶液的凝固點在過冷最低溫度下，會瞬間(約1~3秒間)竄升至固定溫度不再變化。

讓學生能夠明確的決定數據是必要的。如果數據還需經過複雜的處理，又只能找出不確定數據，如此的做法值得商榷。

本文主要是提供高中職老師的教學參考。也許文中尚有疏漏，因為未經學生的試做，確實沒能夠發覺學生的盲點。我常覺得以學生為師，是教學最重要的心態。實驗能讓學生懂得做中學學中做，同時擁有團隊精神。因此能夠編輯一份好的教材，才能讓學生獲得真正的生活知識。

教材編輯已非主流科學，因此資料來源有限，只能倚賴自己的發掘與嘗試。



(上), 高立書局, 台北, p137。

6. 符號與單位

- (1) P_i : 溶液中 i 物質的分壓，下標1為溶劑，下標2為溶質。(Pa)
- (2) P_i^* : i 物質在相同溫度下，純成分時的分壓，上標* 為純質。(Pa)
- (3) P_t : 平衡時熔液的總壓。(Pa)
- (4) ΔP : 壓力差, (Pa)
- (5) x_i : 溶液中 i 物質的莫耳分率。(-)
- (6) n_i : i 的莫耳數, 下標1溶劑2溶質 。(mol)
- (7) C_m : 溶質質量莫耳濃度 (mol/kg)
- (8) M_2 : 溶質莫耳質量, (g/mol)
- (9) i : 凡特荷夫 i 因數, (-)
- (10) K_f : 凝固點下降常數, (°C/m)
- (11) K_b : 沸點上升常數, (°C/m)
- (12) ΔT_f : 凝固點下降差。(°C)
- (13) ΔT_b : 沸點上升溫度差。(°C)
- (14) T_{1b}^* : 純溶劑的沸點, (°C)
- (15) T_{ob} : 溶液的沸點, (°C)
- (16) w_1 : 溶液質量(g)
- (17) w_2 : 溶質質量(g)
- (18) S : 熵(J/K)
- (19) R : 理想氣體常數, 8.314J/mol-K
- (20) ΔH_{vm} : 蒸發之莫耳焓(J)
- (21) ΔH_v : 蒸發焓(J)
- (22) ΔH_s : 昇華焓(J)

7. 參考資料

1. 鐘惠雪, (2018), ”高中選修化學(上)”, 南一書局, pp137- p138
2. 陳秋炳, (2016), ”高中選修化學(上)”3rd, 翰林出版, p110-p103
3. 郭偉明,(2010), 圖解物理化學實驗 , 高立書局, 實驗7, p250
4. 葉名蒼主編(2008)：高中選修化學（上）教師手冊。南一。P.58~ p. 80.
5. 黃長司 黃芳裕 鍾崇燊主編(2008)：高中選修化學（上）教師手冊。台北市：康熹。P.170~ p. 181.
6. Hill, Petrucci, Perry(2004). General Chemistry (4th ed.). Pearson Publishing Co. 56-62.
7. Laidler, Meiser, Sanctuary,(2003) “Physical Chemistry” 4th edition”, 歐亞書局, p 211-p215。
8. Raymond Chang, (2003) ”General Chemistry”, 3rd, 高立書局 p 415-p419
9. 黃定加, (2003), 新編物理化學實驗

