

## 實驗五：凝固點下降的測定

實驗目的:透過加入溶質來測量溶劑的凝固點下降，也可利用凝固點下降來計算出溶質的分子量。

實驗原理:

法國化學家拉午耳 (François-Marie Raoult, 1830-1901) 研究 329 種有機物質的凝固點降低，在 1882 年發表了一份重要的研究報告，報告中指出：濃度為 1% 的有機物水溶液 (1 克的有機物溶於 100 克的水中)，溶液凝固點的下降值和溶質的分子量成反比 (式一)。所以當 100 克水溶液中含有  $w$  克分子量  $M$  的有機物時，(式一)可改寫為(式二)。換句話說，凝固點下降值和溶液的重量莫耳濃度 ( $C_m$ ) 成正比。(式三)

$$(T_f^\circ - T_f) \times M = \Delta T_f \times M = K \quad (\text{式一})$$

$$\Delta T_f = K_f (w/M)(1000/100) \quad (\text{式二})$$

$$\Delta T_f = K_f C_m \quad (\text{式三})$$

$T_f$ ：溶液凝固點， $T_f^\circ$ ：純溶劑凝固點， $\Delta T_f$ ：凝固點下降量， $K$ ：常數。

$w$ ：溶質重(g)， $M$ ：溶質分子量(g/mol)， $C_m$ ：重量莫耳濃度。

$K_f$  稱為凝固點下降常數 (Cryoscopic constant)，一般指重量莫耳凝固點常數 (Molar cryoscopic constant)。 $K_f$  值隨溶劑不同而改變，水的  $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ ，環己烷的  $K_f = 20.0 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ 。

凝固點下降公式適用於溶質為非揮發性非電解質的稀薄溶液，也就是接近理想溶液 (Ideal solution) 狀況。當溶液濃度高時，溶質間作用力變大，溶液行為不符合理想溶液就會出現偏差。此外，當溶質是非揮發性的電解質時，如鹽類，在相同濃度下，凝固點下降的比溶質為非電解質時多；舉例來說，0.10 m 的蔗糖溶液凝固點下降了  $0.186^\circ\text{C}$ ，而 0.10 m 的氯化鈉溶液凝固點卻下降了  $0.343^\circ\text{C}$ 。這是因為電解質溶解在溶液中會形成游離的陰離子與陽離子，溶質粒子數目不等於溶解前的粒子數目，造成電解質溶液中的總離子數比同濃度的非電解質多。

因為凝固點下降值與溶液中粒子數相關，具有強烈的依數性質 (Colligative properties)，所以凝固點下降公式必須進一步做修正成(式四)。 $i$  即是凡特何夫方程式中的凡特何夫因數，為電解質在溶液中解離後的預期粒子數。

$$\Delta T_f = i K_f C_m \quad (\text{式四})$$

貝克曼（Beckmann）溫度計是一種用來精密測量體系始態和終態溫度變化差值的水銀溫度計。

一、特點如下：

1. 刻度精細刻線間隔為  $0.01^{\circ}\text{C}$ ，用放大鏡可以估讀至  $0.002^{\circ}\text{C}$ ，因此測量精密度較高。
2. 溫差測量由於水銀球中的水銀量是可變的，因測水銀柱的刻度值就不是溫度的絕對讀數，只能在  $5\sim 6^{\circ}\text{C}$  量程範圍內讀出溫度差  $\Delta T$ 。
3. 使用範圍較大可在  $-20^{\circ}\text{C}$  至  $+120^{\circ}\text{C}$  範圍內使用。這是因為在它的毛細管上端裝有一個輔助水銀貯槽，可用來調節水銀球中的水銀量，因此可以在不同的溫度範圍內使用。例如，在量熱技術中，可用於冰點降低、沸點升高及燃燒熱等測量工作中。

二、使用方法

這裡介紹兩種溫度量程的調解方法：

1. 恒溫浴調解法

① 首先確定所使用的溫度範圍。例如測量水溶液凝固點的降低需要能讀出  $1^{\circ}\text{C}$  至  $-5^{\circ}\text{C}$  之間的溫度讀數；測量水溶液沸點的升高則希望能讀出  $99^{\circ}\text{C}$  至  $105^{\circ}\text{C}$  之間的溫度讀數；至於燃燒熱的測定，則室溫時水銀柱示值在  $2$  至  $3^{\circ}\text{C}$  之間最為適宜。

② 根據使用範圍，估計當水銀柱升至毛細管末端彎頭處的溫度值。一般的貝克曼溫度計，水銀柱由刻度最高處上升至毛細管末端，還需要升高  $2^{\circ}\text{C}$  左右。根據這個估計值來調節水銀球中的水銀量。例如測定水的凝固點降低時，最高溫度讀數擬調節至  $1^{\circ}\text{C}$ ，那麼毛細管末端彎頭處的溫度應相當於  $3^{\circ}\text{C}$ 。

③ 另用一恒溫浴，將其調至毛細管末端彎頭所應達到的溫度，把貝克曼溫度計置於該恒溫浴中，恒溫  $5^{\circ}\text{C}$  以上。

④ 取出溫度計，用右手緊握它的中部，使其近乎垂直，用左手輕擊右手小臂。這時水銀即可在彎頭處斷開。溫度計從恒溫浴中取出後，由於溫度差異，水銀體積會迅速變化，因此，這一調節步驟要求迅速、輕快，但不必慌亂，以免造成失誤。

⑤ 將調節好的溫度計置於預測溫度的恒溫浴中，觀察其讀數值，並估計量程是否符合要求。例如實驗二凝固點降低法測摩爾量中，可用  $0^{\circ}\text{C}$  的冰水浴予以檢驗，如果溫度值落在  $3\sim 5^{\circ}\text{C}$  處，意味著量程合適。若偏差過大，則應按上數步驟重新調節。

2. 尺規讀術法

對操作比較熟練的人可採用此法。該法是直接利用貝克曼溫度計上部的溫度尺規，而不必另外用恒溫浴來調節，其操作步驟如下：

① 首先估計最高使用溫度值。將溫度計倒置，使水銀球和毛細管中的水銀徐徐注入毛細管末端的球部，再把溫度計慢慢傾斜，使貯槽中的水銀與之相連接。若估計值高於室溫，可用溫水，或倒置溫度計利用重力作用，讓水銀流

入水銀貯槽，當溫度尺規處的水銀面到達所需溫度時，輕輕敲擊，使水銀柱在彎頭處斷開；若估計值低於室溫，可將溫度計浸與較低的恆溫浴中，讓水銀面下降至溫度錶尺上的讀數正好到達所需溫度的估計值，同法使水銀柱斷開。

④與上法同，實驗調節的水銀量是否合適。

### 三、注意事項

1. 貝克曼溫度計由薄玻璃製成，比一般水銀溫度計長得多，易受損壞。所以一般應放置溫度計盒中，或者安裝在使用儀器架上我，或者握在手中。不應任意放置。

2. 調節時，注意勿讓它受劇熱或劇冷，還應避免重擊。

3. 調節好的溫度計，注意勿使毛細管中的水銀柱再與貯槽裡的水銀相連接，

### 實驗步驟：

#### 貝克曼溫度計的校正：

1. 準備一約 4 度水浴
2. 確保貝克曼溫度計水銀柱處於正常狀態(水銀柱接再一起且未斷開)
3. 確定水浴恆溫後，將貝克曼溫度計置入水浴中，待溫度平衡，將貝克曼溫度計快速倒轉，並用右手輕敲將水銀柱斷開。

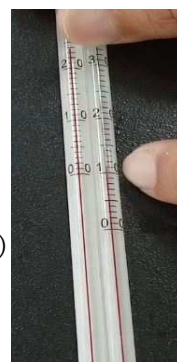
(此時溫度 3 度上下時對應於貝克曼溫度計約 6 度的位置)

4. 將貝克曼溫度計置於 0 度冰水中，看 0 度是否落在貝克曼溫度計的 3~4 度，若不是，請重複步驟 1~4，直到溫度校正於可使用的範圍內。

Note：若 0 度位於溫度計的 5.5 度，那可嘗試將水浴溫度調高

#### 實驗流程：

5. 準備一個比水凝固點低約 5°C 的冷凍浴(以一層冰一層食鹽慢慢鋪，冰：食鹽約 3：1)。(使用工業級鹽巴) (以兩支溫度計 做標準 見圖)
6. 將 25ml 蒸餾水以 pipette 準確加入管內並安裝貝克曼溫度計，要確保它清潔乾燥。
7. 如圖所架設。



8. 上下輕輕地拉動鐵環，每 10 秒記錄一次溫度讀數。當找到平衡溫度時，再記錄 15 個溫度讀數。取出內管並加熱熔化溶劑。每一次精稱 0.15g NaCl (試藥級) 並加入管中，共四次，並重複步驟 7~8。

實驗數據：

Wt. of NaCl (g) 累加

	1	2	3	4
Added wt. of NaCl (g)				
Total wt. of NaCl (g)				

(1)R0 純水

Time(s)	T(° c)	Time(s)	T(° c)
0		100	
10		110	
20		120	
30		130	
40		140	
50		150	
60		160	
70		170	
80		180	
90		190	

(2)NaCl-1

Time(s)	T(° c)	Time(s)	T(° c)	Time(s)	T(° c)
0		100		200	
10		110		210	
20		120		220	
30		130		230	
40		140		240	
50		150		250	
60		160			
70		170			
80		180			
90		190			

(3)NaCl-2

Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)
0		100		200	
10		110		210	
20		120		220	
30		130		230	
40		140		240	
50		150		250	
60		160			
70		170			
80		180			
90		190			

(4)NaCl-3

Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)
0		100		200		300	
10		110		210		310	
20		120		220		320	
30		130		230		330	
40		140		240		340	
50		150		250			
60		160		260			
70		170		270			
80		180		280			
90		190		290			

(5)NaCl-4

Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)	Time(s)	T(°C)
0		100		200		300	
10		110		210		310	
20		120		220		320	
30		130		230		330	
40		140		240		340	
50		150		250			
60		160		260			
70		170		270			
80		180		280			
90		190		290			

實驗計算：

- 1.在坐標紙上繪製冷卻曲線並確定凝固點。
- 2.計算每次使用稀釋液時溶質的分子量。
- 3.繪製所添加的 NaCl 重量得到的分子量。當這條曲線外推到零濃度時，獲得實驗分子量。
- 4.如果溶質是電解質，計算每個稀釋度的解離度，並根據添加的 NaCl 的重量進行繪圖。