

實驗七：比莫耳體積

實驗目的：利用比重計來計算 氯化鈉水溶液的比莫耳體積

實驗原理：

m 莫耳的溶質/1 公斤的水(55.51 莫耳)總體積可以用下列公式表示

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 55.51 \bar{V}_1 + m \bar{V}_2 \quad (1)$$

其中 1, 2 表是溶劑與溶質

V° 是純水的莫耳體積(18.0160.997044=18.069cm³mol⁻¹ 25°C)，溶質的莫耳體積以 ϕ 符號表示

，所以上述的公式可以改寫成

$$V = 55.15V^\circ + m\phi \quad (2)$$

$$\phi = \frac{1}{n_2}(V - n_1 \bar{V}_1^\circ) = \frac{1}{m}(V - 55.51 \bar{V}_1^\circ) \quad (3)$$

$$V = \frac{1000 + mM_2}{d} \quad (4)$$

$$n_1 \bar{V}_1^\circ = \frac{1000}{d_0} \quad (5)$$

$$\phi = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{d - d_0}{d_0} \right) \quad (6)$$

$$= \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{W - W_0}{W_0 - W_c} \right) \quad (7)$$

d 表示溶液的密度， d_0 表示溶劑的密度， M_2 表示溶質的質量(克)， W_0 是比重計的淨重， W_0 式加入水後的質量， W 表示加入溶液的質量。整理以上所有公式最後我們得到

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} = \phi + n_2 \frac{\partial \phi}{\partial n_2} = \phi + m \frac{d\phi}{dm} \quad (8)$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \frac{1}{n_1} \left(n_1 \bar{V}_1^\circ - n_2^2 \frac{\partial \phi}{\partial n_2} \right) = \bar{V}_1^\circ - \frac{m^2}{55.51} \frac{d\phi}{dm} \quad (9)$$

$$\frac{d\phi}{dm} = \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \frac{d\sqrt{m}}{dm} = \frac{1}{2\sqrt{m}} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (10)$$

$$\bar{V}_2 = \phi + \frac{m}{2\sqrt{m}} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi^\circ + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (11)$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^\circ - \frac{m}{55.51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \right) \quad (12)$$

我們可以將 ϕ 與 \sqrt{m} 作圖求出斜率，並且可以求出 V_1 跟 V_2 了。

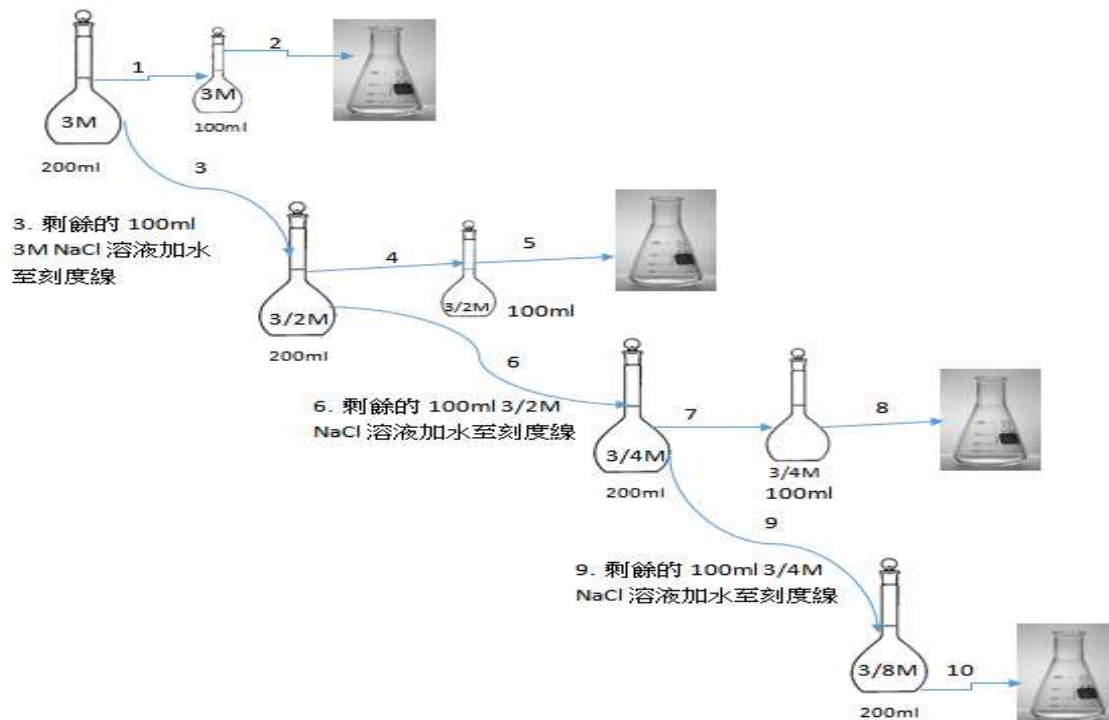
德拜與休克耳(Debye-Huckel theory)所提出有關強電解質活性係數之理論。德拜(Peter Debye)及休克耳(Erich Huckel)於1923年提出，強電解質溶液在熱力學上的諸性質有別於理想溶液，乃因

強電解質在水中完全解離成離子後，在溶液中有吸引相異電荷離子並排斥相同符號的電荷離子的趨向，但這些離子卻也因熱運動而趨向均勻的傾向，這兩種效應最後趨於均衡之狀態。各離子的活性為其濃度乘以活性係數(f)，活性係數在極稀溶液可由下式計算而得 $-\log f = AZ^2\sqrt{I}$ ，式中 f 及 z 為該離子的活性係數及所帶電荷， I 為溶液之離子強度。 A 為一些常數之組合，對於水溶液在 25°C ， A 值為 0.512 。該式之正確性無法以實驗驗證（因無法配製只含單一離子之溶液）。但可求陰陽離子之平均活性係數而加以驗證。對於 1 比 1 電解質，其平均活性係數可由 $f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-}$ 計算。對於 $A_m B_n$ 形式之電解質，則有如下之關係 $-\log f_{\pm} = 0.512 |Z_A Z_B| \sqrt{I}$ ，其中 Z_A 及 Z_B 為陽離子及陰離子所帶之電荷，該式僅適用於極稀薄之電解質溶液。對於較高濃度之電解質溶液（例如 0.1M ），則計算平均活性係數需用較複雜之式子（考慮離子半徑在內）。

實驗步驟：

3M NaCl 溶液配置

1. 精秤約 35 g NaCl 置於 250-ml 錐形瓶中，加水至瓶身刻度約 150ml，使用攪拌棒攪拌，確保其完全溶解
2. 將步驟 1 的液體轉移至 200-ml 容量瓶中(如下圖)，加水至刻度線，並用超音波震盪器將氣泡震掉稀釋 NaCl 至所需濃度
3. 依照以下圖示進行稀釋



4. 利用恆溫水槽(室溫)恆溫(恆溫水槽**電源無須開啟**)，將已配置完成的 4 瓶 NaCl 溶液和 100 ml 的水放入，使用溫度計測量溫度，使恆溫水槽溫度與錐形瓶溶液溫度一致。

5. 秤量比重瓶空瓶重(務必確保乾燥)

6. 待步驟 4 的 5 瓶溶液接確實恆溫後利用比重瓶

從低濃度→高濃度(水開始)倒入比重瓶，測量所有待測溶液的重量。

Note：測量前請確實潤洗

Note：加入溶液時將比重瓶稍作傾斜以避免氣泡產生

Note：比重瓶秤重前請確保瓶外乾燥，以拭鏡紙擦乾。

7. 透過已知的水密度即可達之該溫度下比重瓶的內部體積，進而求得待側溶液密度



實驗數據：

	H ₂ O	3/8 M	3/4 M	3/2 M	3M
Wsol's+We					
We					
d_{water,exp't}					
Vp(ml)					
d(g/ml)					
m(mol/kg)					
φ					
√m					

水的莫耳體積=18.057

m	V1	V2	√m
0	18.057		
0.5			
1			
1.5			
2			
2.5			

實驗計算：

1. 比重瓶 VP 的體積通過使用純水的密度來獲得在 30.0°C 時，(值為 0.9957g/cm³) 和 W_o - W_t(必須使每個解的密度 d 在至少千分之一的精度內)

$$d = \frac{W_{sol'n}}{V} = \frac{W - W_e}{V_p}$$

2. 體積莫耳濃度 M 換成重量莫耳濃度 m ; M₂ 表示分子量 (58.45 g/mole) , d 表示密度(g/cm³)

$$m = \frac{1}{1 - \frac{M}{d} \frac{M_2}{1000}} \frac{M}{d} = \frac{1}{\frac{d}{M} - \frac{M_2}{1000}}$$

3. 利用公式(7)計算 ϕ , 繪圖 ϕ vs. \sqrt{m} 並算出斜率跟截距

4. 針對 m= 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5 求出 V₁ & V₂ , 同時作圖。

5. 給出比重瓶體積的數值 V_p & ϕ