

本文章已註冊DOI數位物件識別碼

▶ 熱力學中溶液凝固點下降與沸點上升現象嚴密性的探討

doi:10.6623/chem.1985010

化學, 43(1), 1985

作者/Author: 朱延和

頁數/Page: a8-a10

出版日期/Publication Date: 1985/03

引用本篇文獻時，請提供DOI資訊，並透過DOI永久網址取得最正確的書目資訊。

To cite this Article, please include the DOI name in your reference data.

請使用本篇文獻DOI永久網址進行連結:

To link to this Article:

<http://dx.doi.org/10.6623/chem.1985010>



DOI Enhanced

DOI是數位物件識別碼 (Digital Object Identifier, DOI) 的簡稱，是這篇文章在網路上的唯一識別碼，用於永久連結及引用該篇文章。

若想得知更多DOI使用資訊，

請參考 <http://doi.airiti.com>

For more information,

Please see: <http://doi.airiti.com>

請往下捲動至下一頁，開始閱讀本篇文獻

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE



熱力學中溶液凝固點下降 與沸點上升現象 嚴密性的探討

朱延和

紐約州立大學首府分校化學系生物物理實驗室

摘要：本文討論熱力學中凝固點下降（沸點上升）現象之數學嚴密性。

$\Delta T = K \cdot m$ 是化學中有用的熱力學公式之一，主要應用於未知物質（如蛋白質）分子量之測定。本文主要目的在探討其溶質時，此一公式可適用無疑。

在定壓情形下，不會發生自身結合（self-associated）及溶質—溶劑結合的非電解質溶質的稀薄溶液中，溶液凝固點下降與沸點上升的行為大致上可以利用下列數學關係式

$$\Delta T = k \cdot m \quad (1)$$

來加以描述；式中 ΔT 表示溶液凝固點下降度數或沸點上升度數， k 為溶液中溶劑凝固點下降常數或沸點上升常數，而 m 表示溶液中溶質的重量莫耳濃度（molality）。在高中的化學課本與大學的化學教科書⁽¹⁾ 中或多或少都有提到上述之實驗結果，然而很少有學生去關心式(1)的來龍去脈；亦即到底公式(1)的可適性情形如何？是否存在限制條件呢？筆者藉此將詳細探討這個公式的來源以及誤差存在的可能性，希望有助於讀者對化學領域中熱力學的更進一步的了解。

首先我們討論溶液中凝固點下降的情形，即是討論溶劑物質在固—液相間化學平衡的問題。依據化學熱力學的理論⁽²⁾，一物質在固—液相間達成平衡勢必引發該物質在二相中的自由能（free energy）；嚴格來說，應該是化學勢（chemical potential）相等，即

$$\mu_i^s = \mu_i^l \quad (2)$$

其中 μ 表示化學勢， s, l 分別表示固相與液相， 1 表

示溶劑而 2 代表溶質。

對於理想溶液（ideal solution）而言，存在下列關係⁽¹⁾

$$\mu_i^l = \mu_i^{*l} + RT \ln X_1 \quad (3)$$

其中 X_1 為溶劑在溶液中的存在莫耳分率。

由式(2)與式(3)並加以整理，可以得到式(4)

$$\frac{\mu_i^s}{T} - \frac{\mu_i^{*s}}{T} = R \ln X_1 \quad (4)$$

依據熱力學原理： $\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}$ ，因此式(4)對

溫度微分得到

$$\frac{\Delta H_f^*}{T^2} = \frac{H_1^{*l} - H_1^s}{T^2} = R \frac{\partial \ln X_1}{\partial T} \quad (5)$$

其中 ΔH_f^* 表示溶劑物質發生相變化（phase change）所需的熔解熱（heat of fusion）。

如果式(5)做積分處理，則得到結果如式(6)所示

$$-\ln X_1 = \frac{\Delta H_f^*}{R} \cdot \frac{\Delta T}{TT^0} \quad (6)$$

其中 T^0 為純溶劑物質的凝固點而 $\Delta T = T^0 - T$ ， T 為溶質存在情形下溶液的凝固點。

討論到這裡，在一般的教科書⁽¹⁾ 中大多採取一些數學上的簡化與近似處理，即

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad -\ln X_1 &= -\ln(1-X_2) \\ &= x_2 + \frac{1}{2} x_2^2 + \frac{1}{3} x_2^3 + \frac{1}{4} x_2^4 + \dots \\ &= x_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad x_2 &= \frac{n_2}{n_1 + n_2} \\ &\doteq \frac{n_2}{n_1} \quad (= m M_1) \end{aligned} \quad (7)$$

其中 m 為溶質的重量莫耳濃度, M_1 為溶劑物質的分子量 (單位為 kg/mole)

$$\text{(c)} \quad T T^0 = (T^0)^2 \quad (\because T \doteq T^0) \quad (8)$$

將式(7)與式(8)代入式(6)中, 最後得到如式(1)之結果,

$$\text{其中 } K = \frac{R M (T^0)^2}{\Delta H_f^*}$$

由於凝固點下降常數可以由查表得到, 因此式(1)常常採用於未知物質分子量的測定; 因為 ΔT 值可以由實驗多次測試平均獲得, 而 $m = \frac{W_2}{W_1 M_2}$ (W 表示重量)

其中 W_1 、 W_2 均為實驗數據。

由以上的討論, 讀者不難發現在做非電解質溶液凝固點下降實驗計算時採用式(1)可能引發的誤差所在了; 如果能夠減少近似的處理且結果不失簡便計算之可能性, 那麼非實驗所導引的誤差將可儘量減少。在上述三種近似處理方式中, 不論那一種處理方式都可能影響到實驗結果的正確性與可靠性; 因此我們不採取這些近似的方法而直接運用一些數學上的技巧來簡化式(6)同時符合實驗上的要求。

如果將式(6)稍加整理, 很容易就獲致下列的結果⁽³⁾

$$\frac{\Delta T}{T^0} = -\frac{K' \ln X_1}{1 - K' \ln X_1} \quad (9)$$

其中 $K' = \frac{R T^0}{\Delta H_f^*}$; 同時為了實驗上的方便改變濃度的表達方式⁽⁴⁾, 即

$$-\ln X_1 = \ln(1 + m M_1) \quad (10)$$

最後得到非電解質溶液凝固點下降的一般化公式於下

$$\frac{\Delta T}{T^0} = 1 - \frac{1}{1 + K' \ln(1 + m M_1)} \quad (11)$$

如果式(11)要與式(1)做比較的話, 只需將式(11)右邊部份做數學上的泰勒展開 (Taylor's expansion) 就可

以得到下列的級數關係式⁽⁵⁾

$$\frac{\Delta T}{T^0} = K' m M_1 - \frac{1}{2} K' (1 + 2K') M_1^2 m^2 + \dots \quad (12)$$

由式(12)不難發現式(1)只是式(12)中刪除第二項以後的結果, 亦即 $K = K' M_1 T^0$ 。

至此, 我們已經將一般化的公式推導出來了, 再過來的問題就是實際上比較經由式(1)與式(11)分別計算出來的實驗數據究竟相距多少; 如果結果差距不大則採用較為簡便的式(1)即可, 萬一結果差距不小那式(1)的可信度將必需重新評估。

筆者選了一些有機物質做為非電解質溶液的溶劑, 同時將由式(1)計算得到的 ΔT 值命名為 ΔT_{app} , 而由式(11)計算得到的 ΔT 值命名為 ΔT_{ex} , 並且由以上不同計算方法所得的差距以 $\frac{\Delta T_{app} - \Delta T_{ex}}{\Delta T_{ex}} \times 100$ 相對

誤差方式表示。為了計算上方便起見, 我們假設溶質的重量莫耳濃度 m 值為 1.0, 最後所得的結果列於表中。由表中可以歸納出一個結論, 即溶劑的分子量愈大則實驗誤差愈明顯; 換句話說, 如果採用式(1)做為實驗依據時, 應儘量避免選擇高分子量的溶劑做為實驗用材料。一般而言, 水是一個良好的溶劑, 不僅可用來做化合物分子量的測定同時也可以做為高分子物質如蛋白質的分子量估算; 當然啦, 如果待測化合物不溶於水, 則乙醇或苯都是不錯的選擇對象。如果在實驗精密測試容許的情形下, 減低溶質的濃度將有助於上述錯誤的減小⁽⁶⁾。基本上, 這篇報告的結果與義大利玻尼謝利等人⁽⁷⁾的報告是相似的。

至於溶液沸點上昇情形的討論相似於凝固點下降的情形, 就留給有興趣這方面問題的讀者當做習題吧! 相關的數據如溶劑沸點、莫耳蒸發熱 (heat of evaporation)、沸點上昇常數等都可以由圖書館中找到。筆者曾有機會在化學系中擔任過助教 (一年), 印象中幾乎全部的同學在討論實驗結果時均認為數據的偏差來自於個人操作上的不夠謹慎; 事實上有些誤差結果並不是如此, 而是來自所採用公式本身的可適性。本文或許無法完全表達此一概念, 但主要的目的在於說明化學公式不是萬能的, 它只是便於所謂的“傾向記憶”罷了, 許多的化學公式都有這種現象。希望本文有助於讀者對於化學領域進一步的了解。

表 溶液凝固點下降(設 $m=1.0$)現象的溶劑效應

溶劑	$M_1 \times 10^3$ ^a (g/mole)	T^0 ^b (K)	ΔH_f^* ^b (cal/mole)	K_f ^b	K_f^c	ΔT_{app}^d	ΔT_{app}^e	ΔT_{ex}^f	$\frac{\Delta T_{app} - \Delta T_{ex}}{\Delta T_{ex}} \times 100$	$\frac{\Delta T_{app}^0 - \Delta T_{ex}}{\Delta T_{ex}} \times 100$
水	18.016	273.16	1436.30	1.855	1.859	1.855	1.859	1.831	1.3%	1.5%
乙醇	46.07	158.66	1200.10		1.920		1.920	1.855		3.5%
醋酸	60.05	289.77	2756.89	3.9	3.634	3.9	3.634	3.486	11.8%	4.2%
苯	78.11	278.693	2378.45	4.9	5.068	4.9	5.068	4.796	2.1%	5.6%
二氯甲烷	89.94	178.02	1519.09		3.728		3.728	3.500		6.5%
鄰二甲苯	106.16	247.96	3252.74		3.987		3.987	4.732		6.8%
氯仿	119.39	209.86	2103.65		4.966		4.966	4.589		8.2%
硝基苯	123.11	278.86	2769.97	7.0	6.867	7.0	6.867	6.329	10.6%	8.5%
四氯化碳	153.84	250.16	783.04		24.429		24.429	20.831		17.2%
鄰-溴碘化苯	282.91	294.16	3445.84		14.116		14.116	11.927		18.4%

a. M. Windholz et al., The Merck Index, 9th ed., Merck & Co., Inc., 1976

b. R. C. Weast et al., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 53th ed., CRC Press Inc., 1972

c. $K_f^c = \frac{RM_f(T^0)^2}{\Delta H_f^*}$ (from eq. (1))d. $\Delta T_{app} = K_f \cdot m = K_f$ (if $m=1.0$)e. $\Delta T_{app}^0 = K_f^0 \cdot m = K_f^0$ (if $m=1.0$)f. $\Delta T_{ex} = \left(1 - \frac{1}{1 + K' \ln(1 + M_1)}\right) T^0 = \left(1 - \frac{1}{1 + K' \ln(1 + M_1)}\right) T^0$ (if $m=1.0$)

參考文獻

- 1(a) W. J. Moore, Physical Chemistry, 4th ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1972, p. 249
 - (b) B. H. Mahan, University Chemistry, 3rd ed., Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1975, p. 154
 - (c) G. Barrow, Physical Chemistry, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1973, p. 603
 - (d) A. W. Adamson, A Textbook of Physical Chemistry, Academic Press, Inc., New York, 1973
- 2 讀者可以參考上列教科書裡熱力學的部份, 如 1 (a) 中的第一, 二, 三章。

$$3. \frac{\Delta T}{T} = -K' \ln X_1 \quad \text{即} \quad \frac{T^0}{T} = 1 - K' \ln X_1, \quad \text{同時}$$

$$\frac{\Delta T}{T^0} = 1 - \frac{T}{T^0}$$

$$4. X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad -\ln X_1 = \ln\left(1 + \frac{n_2}{n_1}\right), \quad \text{又}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = m M_1$$

5. R. E. Johnson and F. L. Kiokemeister, Calculus with Analytical Geometry, 6th ed., Allyn & Bacon, Inc., 1978, p. 459

$$6. \text{以水爲例, 當 } m=1.0 \text{ 時, } \frac{\Delta T_{app}^0 - \Delta T_{ex}}{\Delta T_{ex}} \times 100$$

相對誤差爲 1.5% ; 當 $m=0.1$ 時, 相對誤差下降至 0.16%

7. M. G. Bonicelli et al., J. Chem. Edu., **61**, 423 (1984)