

依數性質：以凝固點下降測分子量

目的 由測量溶質對溶劑凝固點下降的效應，求得溶液的濃度以及溶質的分子量，並討論溶液的依數性質。

原理 溶劑的蒸汽壓會因為揮發性較其為低的溶質之溶入而降低。對於非揮發性的溶質，溶液相對於溶劑之蒸汽壓降低幅度僅受溶入之溶質粒子數的影響，而與溶質的種類無關；由蒸汽壓下降所導致的沸點上升幅度也只與溶質粒子數有關而與溶質的種類無關。至於溶劑因溶質之溶入而使其凝固點下降，則與溶質之揮發性沒有關係。有很多非揮發性的溶質會使溶劑的凝固點上升，例如在溶劑銅 (Cu(liq)) 中加入非揮發性的溶質鎳或是在溶劑鍺 (Ge(liq)) 中加入非揮發性的溶質矽；也有很多具有揮發性的溶質會使溶劑的凝固點下降，例如水中溶入具有揮發性的乙二醇降低了水的凝固點而被廣泛的應用於汽車水箱的抗凍上。

當一液態溶液在發生相轉移時，若只有溶劑分子能夠進入所轉移之相時，則造成溶液之依數性質。依照溶劑所轉移之相，依數性質可以區分為三類：(1) 當溶液蒸發或沸騰時，若溶質不具揮發性無法轉移至氣相，則造成溶液的蒸汽壓下降或沸點上升。(2) 當溶液凝固時，若溶質無法轉移至固相，即隨溶劑凝固而形成固態溶液，則造成溶液的凝固點下降。海水凝固時，海水中的鹽類無法隨水分子凝固產生“鹹冰”，鹽類仍溶於未凝固的海水中，因此海水的凝固點比淡水的凝固點低。(3) 當溶劑分子可以通過一薄膜轉移至另一液相或由另一液相移入，而溶質卻無法經此一薄膜轉移至另一液相，則造成滲透壓。

“依數性質”通俗的講法是“只與溶質粒子數目有關而與溶質種類無關的溶液性質”；而比較定量的說法則是“與溶質粒子的莫耳分率成正比而與溶質種類無關的溶液性質”。對於稀溶液，溶質粒子的莫耳分率幾乎與各種的濃度單位成正比；即溶液的依數性質也與濃度成正比，而且比例常數只和溶劑的性質有關而與溶質的種類無關。在討論沸點上升與凝固點下降時，我們通常使用不會隨溶液溫度而改變的重量莫耳濃度（緒論 4-3），而沸點上升度數和凝固點下降度數與重量莫耳濃度的比例常數則分別稱為沸點上升常數和凝固點下降常數。表一中列出一些常用溶劑的凝固點下降常數。

凝固點下降度數 (ΔT_f) 與溶質粒子重量莫耳濃度間的比例關係可以下列公式表示：

$$\Delta T_f = T_f(\text{純溶劑}) - T_f(\text{溶液}) = K_f \cdot m$$

其中 T_f 為凝固點， K_f 是溶劑的凝固點下降常數，而 m 為重量莫耳濃度。

表一 溶劑的凝固點和凝固點下降常數		
溶劑	凝固點 (°C)	K_f (°C Kg solvent / mol solute)
水	0.0	1.86
萘	80.2	6.9
苯	5.5	5.1
樟腦	17.8	37.7
對二氯苯	53.1	7.1
三級丁醇	25.5	9.1

在實驗室，我們可以由依數性質得到溶質粒子的濃度，再由此濃度算出未知其分子式的非電解質之分子量或已知其化學式的電解質之解離度。以凝固點下降為例：

範例： 100 克水中溶入 15.00 克之葡萄糖，導致其凝固點下降 1.53°C ，求葡萄糖之分子量。

解：

$$K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C kg (solvent) / mol (solute)}$$

$$m = \Delta T_f / K_f = 1.53^\circ\text{C} / (1.86 \text{ }^\circ\text{C kg / mol}) = 0.820 \text{ mol / Kg}$$

$$\text{莫耳數 (葡萄糖)} = (\text{重量莫耳濃度})(\text{溶劑重量})$$

$$= (0.820 \text{ mol / Kg})(0.100 \text{ kg}) = 0.0820 \text{ mol}$$

$$\text{分子量 (葡萄糖)} = (\text{溶質重量}) / (\text{溶質莫耳數})$$

$$= 15.00 \text{ g} / 0.0820 \text{ mol} = 183 \text{ g/mol}$$

葡萄糖(分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)分子量為 180 g/mol

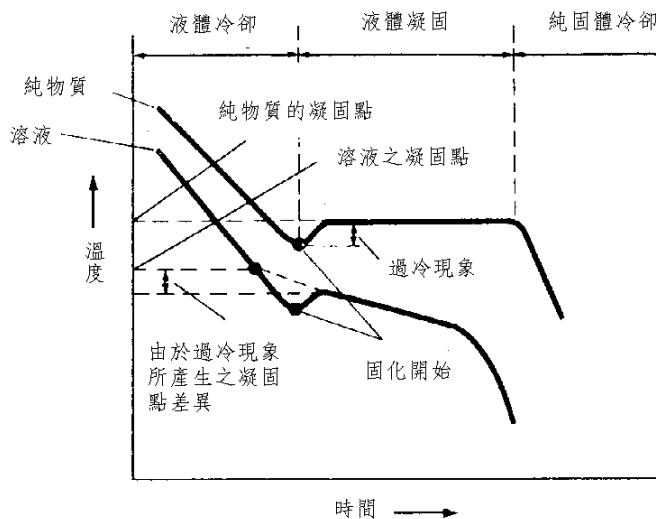
此項誤差為 $[(183-180) \div 180] \times 100\% = 1.7\%$

本實驗以三級丁醇 (t- Butanol) * 為試材。雖然我們只對溫度的改變有興趣，而我們所使用的溫度計也未經校正過，我們仍須以所使用溫度計為標準，測定三級丁醇的凝固點，其方法為測量液體與固體三級丁醇的冷卻速率，記錄不同時間下的溫度，劃出冷卻曲線，如圖一所示，並利用外插法求出三級丁醇的凝固點，藉以校正所使用的溫度計**。以同樣方法，畫出已知及未知溶質之三級丁醇溶液的冷卻曲線，再以外插法求得溶液的凝固點。使用外插法的理由，是基於溶液凝固時，所形成的固體的組成與

依數性質：以凝固點下降測分子量

剩餘的液體不同，通常固體為純溶劑或至少接近純溶劑，因此，當溶液開始凝固時，剩餘的溶液濃度便會增高，當凝固程序持續進行時，溶液的濃度也持續增加，而導致凝固點持續下降，進而使得冷卻曲線呈現斜率下降，如圖一所示。由於過冷現象會導致凝固點不易確定，因此應儘量設法將之減至最低程度，方法之一便是在溶液接近凝固點時，投下一小顆粒溶質或攪拌溶液。通常決定溶液凝固點，仍是以外插法，將“液體凝固”曲線沿至“液體冷卻”曲線交接處求得，如圖一所示。

- * 對二氯苯或萘可作替代品，雖然此三者之 K_f 相差不多，但在安全性上，仍以三級丁醇的危害性較低。
- ** 注意：此步驟不可忽略，主要原因乃由於過冷現象以及液體的凝固涵蓋相當大的溫度範圍，以致凝固點溫度難以肉眼準確觀察。



圖一 純物質與不純物之冷卻曲線

器材 大燒杯(600mL)，大試管，三叉夾，棉手套，溫度計，鐵絲攪拌棒，加熱攪拌器，天平，矽膠塞，小試管（加發）

藥品 三級丁醇，未知樣品

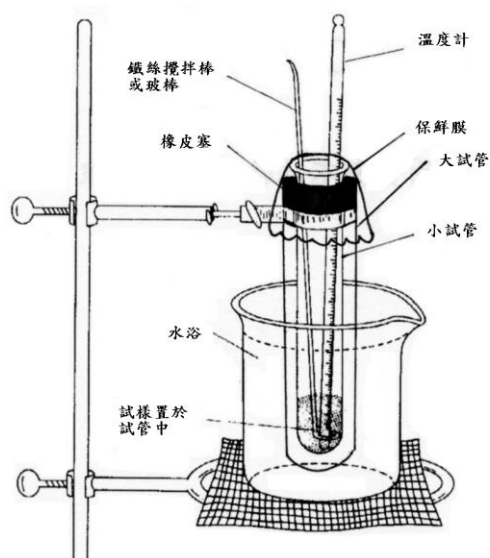
安全注意事項：

1. 戴上眼鏡以保護眼睛
2. 有機物之蒸氣具有相當危害性，避免吸入有機蒸汽，必要時，在通風櫥內加熱。

實驗步驟

A. 製作純的三級丁醇冷卻曲線

1. 取一乾淨且乾燥的小試管（可以吹風機將水分吹乾），置入溫度計及攪拌棒，並在試管外部套上一個矽膠塞，再套上一個加發的大試管，當作空氣罩，如圖二的裝置所示（大小試管中間不可有水）。
2. 在小試管中加入約 10 mL(讀至小數點下二位)的三級丁醇（26°C 時，密度 = 0.779 g/mL），用三叉夾夾緊大試管並放置於冰水浴的 600mL 的燒杯中。

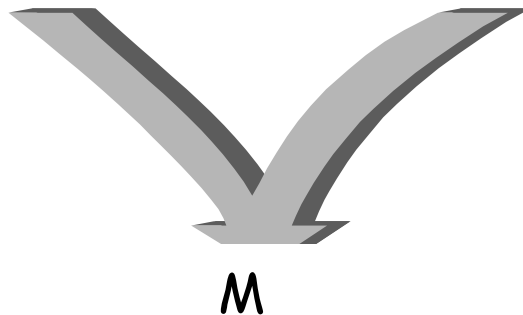


圖二 量測冷卻曲線的裝置

3. 請確定插入之溫度計球部浸在液體三級丁醇中。同時以鐵絲做上下攪拌開始緩慢降溫。
4. 開始冰水浴後，每隔 30 秒（0.5 分鐘）記錄溫度。若需要再降低溫度，則可加入冰塊於大燒杯中。持續攪拌小試管中的液體，以使其溫度維持均勻下降，避免產生過冷現象。
5. 當三級丁醇的凝固點到達後，將開始生成固體，同時維持定溫，由於越來越多的三級丁醇凝固出來，可能會導致無法攪拌。
6. 根據上述實驗的數據作圖（溫度 vs. 時間），所得的冷卻曲線，其形狀應類似於圖一中純物質的曲線。

B. 製作含未知溶質的三級丁醇溶液之冷卻曲線並測定未知溶質的分子量

1. 將小試管取出，隔水加熱讓三級丁醇溫度達 30°C ，小心抬高溫度計與鐵絲離開三級丁醇的液面約 1~2 公分，讓附著在溫度計與鐵絲上的三級丁醇全部滴回小試管中。（小心勿讓水進入小試管中）
2. 小試管外壁用衛生紙擦乾，將小試管拿至天平室放在天平上的 250mL 燒杯內，關上天平上的擋風蓋之後按歸零鍵，待天平歸零後，打開擋風蓋，直接滴加 0.3~0.5 g 未知溶質到小試管中，再次關上擋風蓋，待重量不再跳動，將添加入小試管中未知溶質的重量記錄下來至小數點後三位。
3. 重複實驗 A 的方法，製作三級丁醇溶液的冷卻曲線，其形狀應類似於圖一中之溶液曲線。
4. 使用過的三級丁醇含未知溶液可用熱水浴加熱熔化再倒入廢液桶中。



依數性質：以凝固點下降測分子量

實驗報告

組別：_____ 組員簽名：_____

結果（網底之空格為實驗觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數值）

A. 製作純的三級丁醇冷卻曲線（請標出液體開始固化的溫度）

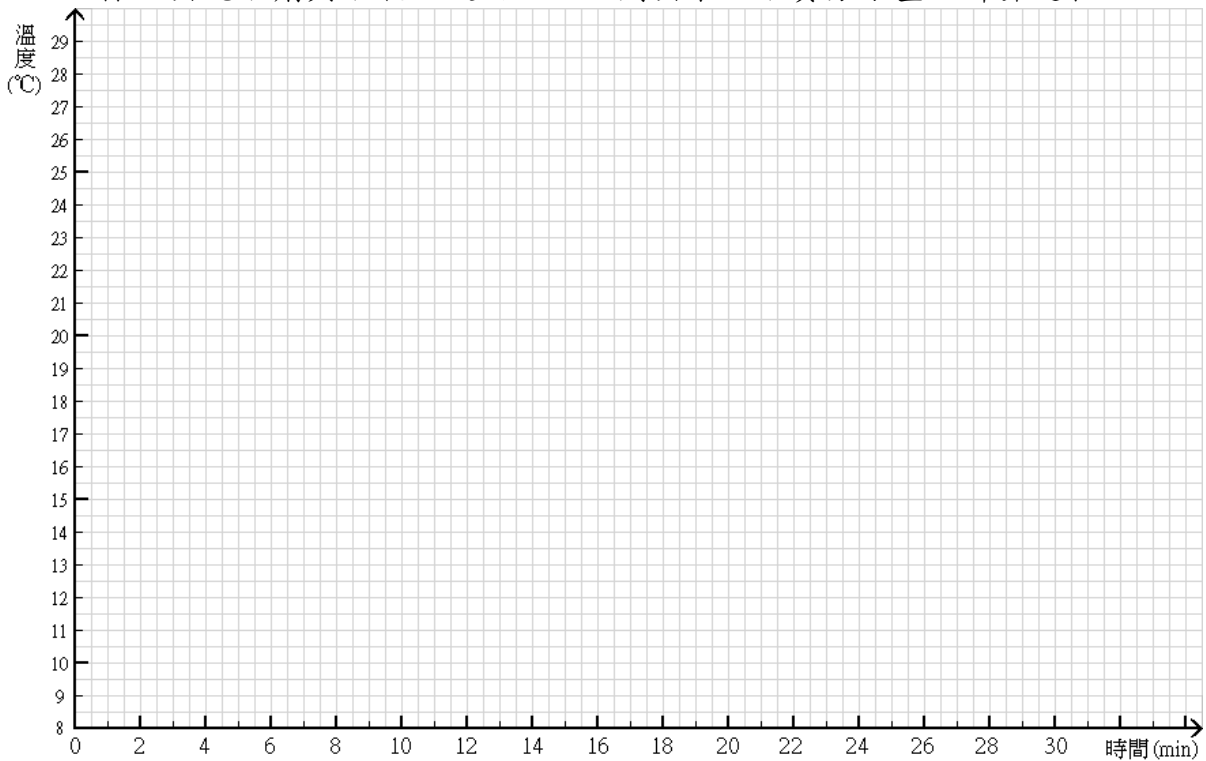
時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)
0.0		5.5		11.0		16.5		22.0	
0.5		6.0		11.5		17.0		22.5	
1.0		6.5		12.0		17.5		23.0	
1.5		7.0		12.5		18.0		23.5	
2.0		7.5		13.0		18.5		24.0	
2.5		8.0		13.5		19.0		24.5	
3.0		8.5		14.0		19.5		25.0	
3.5		9.0		14.5		20.0		25.5	
4.0		9.5		15.0		20.5		26.0	
4.5		10.0		15.5		21.0		26.5	
5.0		10.5		16.0		21.5		27.0	

B. 三級丁醇加未知溶質的冷卻曲線數據（請標出液體開始固化的溫度）

時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)	時間 (min)	溫度 (°C)
0.0		5.5		11.0		16.5		22.0	
0.5		6.0		11.5		17.0		22.5	
1.0		6.5		12.0		17.5		23.0	
1.5		7.0		12.5		18.0		23.5	
2.0		7.5		13.0		18.5		24.0	
2.5		8.0		13.5		19.0		24.5	
3.0		8.5		14.0		19.5		25.0	
3.5		9.0		14.5		20.0		25.5	
4.0		9.5		15.0		20.5		26.0	
4.5		10.0		15.5		21.0		26.5	
5.0		10.5		16.0		21.5		27.0	

作圖與計算：

利用時間對溫度的數據在方格紙上畫出冷卻曲線圖(如圖一)，並在此圖上標示出純溶劑與溶液之凝固點。且列出未知溶質分子量之計算過程。



未知溶質編號 _____ (寫組別)

	數據
溶劑凝固點 (°C) T _f (純溶劑)	
溶液凝固點 (°C) T _f (溶液)	
凝固點下降 (°C) ΔT _f	
K _f (查表 4.1)	
溶劑體積 (mL)	
溶劑重量 (g)	
溶質重量 (g)	
未知物分子量 (g / mol)	

$$\text{公式： } \Delta T_f = T_f (\text{純溶劑}) - T_f (\text{溶液}) = K_f \cdot m$$

$$\therefore \text{Mw of solute} = K_f \times \frac{\text{mass of solute(g)}}{\Delta T_f} \times \frac{1000}{\text{mass of solvent(g)}} \quad (\leftarrow \text{直接代入此式})$$

問題

1. 假使本實驗過程中，你犯了下列錯誤，請分別說明對實驗結果（分子量）的影響。

(1) 部份溶劑揮發。

(2) 已稱重的未知溶質並未全部溶於溶劑中，部份失落掉。

(3) 一開始使用時，溶劑內即含有可溶性雜質。

2. 將 1.20 克的四氯化碳(CCl_4)溶解於 60 克的苯(K_f 及 f.p 見 p.2 表一)中，計算此溶液之凝固點。

3. 將 7.20 克的未知物溶於 100 克的水中，測得其凝固點為 -0.78°C ，求此未知物之精確分子量。(根據元素分析獲知此未知物之重量百分組成爲 $\text{C}=40.0\%$ ， $\text{H}=6.7\%$ ， $\text{O}=53.3\%$)

討論紀錄 (可另外使用報告紙書寫)
