

## 實驗五 蒸汽的分子量的測定：杜瑪法

**目的** 利用杜瑪法將具揮發性的有機物液體汽化，測量其蒸汽的分子量。

**原理** 杜瑪法乃是測量具揮發性的有機物液體分子量的一種簡單方法。雖然在蒸汽壓接近大氣壓時，此方法不是十分準確，只能得到約略的分子量。但若能配合有機物的元素分析求得的實驗式(empirical formula)，則可獲得蒸汽的分子式與準確分子量，只要有有機物液體揮發生成蒸汽時不會結合或分解，則蒸汽的分子量即為液體的分子量。

根據亞佛加德羅定律：不同的蒸汽在相同的溫度、體積與壓力下含有相同數目的分子。此定律顯示波義耳定律  $PV=cT$  中的比例常數  $c$  等於  $nR$  ( $n$  為莫耳數， $R$  為氣體常數)，因而

$$PV = nRT \quad (5.1)$$

在本實驗裡，方程式(5.1)中的參數可經由下列步驟求得：

1. 加熱並揮發錐形瓶中的液體樣品。
2. 測量蒸汽的壓力與溫度。
3. 冷凝蒸汽生成液體，並秤其重量。
4. 測量錐形瓶的體積。
5. 為了直接利用實驗數據來計算分子量，方程式(5.1)可寫成

$$PV = wRT/M$$

$$\therefore M = wRT/PV \quad (5.2)$$

(5.2)式中  $M$  為分子量， $w$  為蒸汽的重量， $R$  為氣體常數(=  $0.0821 \text{ atm L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )， $T$  為絕對溫度(K)， $P$  為蒸汽壓力(atm)以及  $V$  為氣體體積(L)。

在蒸汽壓為大氣壓，且溫度稍高於其液體沸點的條件下，蒸汽不能當作理想氣體，因此根據方程式(5.2)求得的分子量不夠準確，即使實驗再細心，至少仍會有幾個百分比的誤差。儘管如此，所求得的結果若能配合由元素分析所求的實驗式，則仍可獲得分子式及其準確分子量，因此杜瑪法仍然有其應用功能。

例 1. 利用杜瑪方法的實驗發現凝結的有機物液體重量為 989 毫克。而此液體於 218 毫升的錐形瓶形成蒸汽後的壓力與溫度分別為 746.2 torr 與 99.5°C。求此有機物的分子量。

(解)  $M = wRT/PV$

$$= \frac{0.989 \text{ g} \times 0.0821 \cdot \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 372.7 \text{ K}}{(746.2 \text{ torr} \times \text{atm} / 760 \text{ torr})(218 \text{ mL} \times \text{L} / 1000 \text{ mL})} = 141 \text{ g/mol}$$

例 2. 具揮發性的有機物液體(與例 1. 同)經元素分析後發現 17.8% C, 2.1% H 及 78.5% Cl (※由於實驗的可能誤差, 此三種成分的百分組成加起來並未達到 100%) (1) 求此有機物的實驗式, (2) 利用(1)中的結果及例 1. 的答案求此有機物的準確分子量。

(解) (1)  $C : H : Cl = (17.8/12.0) : (2.1/1.0) : (78.5/35.5)$

$$= 1.5 : 2.1 : 2.2 \approx 2 : 3 : 3$$

∴ 實驗式為  $C_2H_3Cl_3$

(2) ∴ 實驗式量為  $2 \times 12.0 + 3 \times 1.008 + 3 \times 35.5 = 133.5 \text{ g/mol}$

(1) 中實驗結果的分子量為 141 g/mol

故分子式為  $C_2H_3Cl_3$ , 且準確的分子量為 133.5 g/mol

### 實驗要領

為了減少實驗誤差, 在討論實驗步驟以前, 須先說明實驗要領如下:

放置有機物液體的錐形瓶蓋必須有一微小的孔洞, 利用沸水浴加熱錐形瓶, 使液體揮發, 多餘的蒸汽可將瓶內的空氣帶至瓶外, 而使瓶內最後只含有有機物蒸汽, 因而原先瓶中必須有足夠量的有機液體, 俾於完全揮發以前趕走瓶中所有的空氣。使用微小的孔洞旨在防止液體揮發過程中外面的空氣因反擴散而進入瓶中。停止加熱後, 冷卻錐形瓶, 將蒸汽再冷凝成液體, 並防止瓶中蒸汽外洩。量秤含液體的錐形瓶藉以獲得液體的重量。經由上述過程可獲得下列數據:

溫度—選擇沸點低於水沸點的有機物液體, 則可利用沸水加熱法揮發此液體。確認整個瓶子浸在沸水槽中, 使瓶內溫度與瓶壁溫度達到平衡, 則蒸汽溫度等於沸水槽的溫度。

體積—蒸汽體積即為錐形瓶體積, 而後者可由錐形瓶盛滿水, 再以量筒測量瓶內水的體積而得。注意: 瓶內不能含有氣泡。

壓力—經由錐形瓶的微小孔洞, 使瓶內、外的壓力達到平衡, 此時蒸汽壓等於大氣壓。測量壓力時, 請注意下列兩點事項:

1. 瓶內、外壓力必須達到平衡。只要任何液體殘存於瓶中，由於液體的快速揮發會導致瓶內壓力高於瓶外的大氣壓，致使蒸汽流出孔洞外。故當所有的液體都揮發且蒸汽不再流出孔洞時，瓶內、外壓力才會相同。使用裝填冷水的玻璃試管，並移近錐形瓶的孔洞，觀察是否有蒸汽冷凝的現象，藉此判斷瓶中蒸汽是否外流。當蒸汽不再外流時，繼續加熱錐形瓶兩分鐘，使其中的蒸汽溫度與瓶壁的溫度達到平衡。則蒸汽壓等於大氣壓，蒸汽溫度等於水槽溫度。
2. 錐形瓶內不能含有空氣，否則瓶中的蒸汽壓  $P_v$  等於瓶外大氣壓減去瓶中空氣分壓 ( $P_v = P_{\text{atm}} - P_{\text{air}}$ )，因此實驗時必須確認  $P_{\text{air}} = 0$ 。而瓶中空氣係利用液體揮發過程中將其排放出孔洞外，故瓶中的液體量必須足夠，且外流的蒸汽應保持穩定。所以揮發過程中水槽溫度不可下降，因為即使微小的降低也會導致瓶中蒸汽的下降，使得瓶外空氣回流至瓶內。假使此狀況發生在瓶中只剩少量液體時，則揮發的蒸汽不足以完全趕走瓶內的空氣，致使蒸汽壓的測量數據產生誤差。

蒸汽重量—即使實驗進行順利，此時瓶中只含蒸汽而不含液體或空氣，故可以得到蒸汽壓與溫度。在此時停止加熱錐形瓶，且快速冷凝瓶中蒸汽，使其再成為液體，則液體重量即為蒸汽重量。由於量秤液體重量的過程中，液體可能再次揮發，因此要盡量小心，以避免此失誤。

## 計算

本實驗的相關計算，大部分已於例 1 與例 2 中說明。錐形瓶體積的計算也於實驗要領中提及。故只有蒸汽重量需進一步加以解釋。

瓶中的蒸汽重量約略等於冷凝液體的瓶重量（秤量 2）減去只含空氣的瓶重量（秤量 1）。由於冷凝的液體體積比瓶體積小很多，故秤量 2 的數據不必校正此液體排出的空氣重量，但必須考慮液體的揮發性，因秤量 2 的實驗過程中，室溫下液體因再次揮發的蒸汽所排出的空氣重量不可忽略，否則容易導致分子量計算誤差。含冷凝液體的瓶中總壓力為  $P_{\text{atm}} = P_v + P_{\text{air}}$ ， $P_{\text{air}}$  為瓶中空氣分壓， $P_v$  為室溫下的蒸汽分壓， $P_{\text{atm}}$  為瓶外大氣壓。秤量 1 的數據為  $P_v = 0$  及  $P_{\text{air}} = P_{\text{atm}}$ ，秤量 2 的數據為  $P_{\text{air}} = P_{\text{atm}} - P_v$ ，因此秤量 2 的瓶中空氣壓力比秤量 1 少了  $P_v$  ( $\Delta P_{\text{air}} = (P_{\text{atm}} - P_v) - P_{\text{atm}} = -P_v$ )，故被排出部分的空氣質量為  $\Delta m_{\text{air}} = \rho V(P_v / P_{\text{atm}})$ ，式中  $\rho$  為空氣密度（約 0.0012 g/ml）。計算冷凝蒸汽真正重量時必須加上  $\Delta m_{\text{air}}$ 。圖 5.1 顯示液體在 20°C 時的蒸汽壓與其沸點的關係，經由加熱水槽觀察液體開始沸騰時的溫度獲得液體的沸點，根據圖 5.1 再求得蒸汽壓。

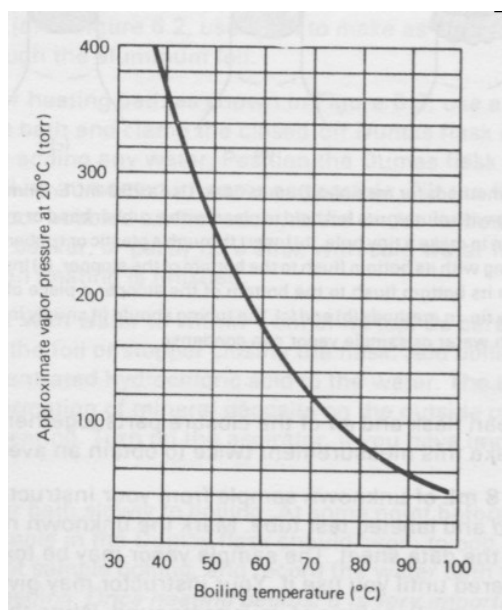


圖 5.1. 具揮發性有機物之沸點與 20°C 下之蒸汽壓的大致關係。

器材 1000mL 燒杯，250mL 錐形瓶，溫度計，陶瓷心網，橡皮管，三叉夾，天平，玻璃漏斗，本生燈，鋁箔紙與橡皮筋，大頭針，保鮮膜，10mL 量筒

藥品 水，有機液體，濃鹽酸

安全注意事項:

1. 戴安全眼鏡以保護眼睛。
2. 本生燈勿靠近錐形瓶的孔洞，避免引起有機物的燃燒。
3. 避免吸入有機物的蒸汽，必要時使用排煙櫃。

實驗步驟

1. 利用鋁箔紙與橡皮筋裝置一 250mL 的乾燥錐形瓶如圖 5.2 所示，暫時不要封閉瓶口。



圖 5.2. 錐形瓶瓶口的做法。

2. 秤重錐形瓶、鋁箔紙與橡皮筋至毫克單位，量秤兩次，取平均值(即  $W_1$ )。
3. 取約 5mL 有機物液體直接加入錐形瓶中，蓋上保鮮膜。由於有機物蒸汽可能有毒性，因此使用有機物以前請勿打開保鮮膜。由助教處獲知有機物的元素分析組成及約略的沸點。
4. 如圖 5.2 所示封閉瓶口，並在鋁箔紙中間用大頭針刺一小孔洞。
5. 如圖 5.3 所示，使用 1000mL 燒杯做為水槽，將錐形瓶用三叉夾夾緊，加蒸餾水於燒杯中，使錐形瓶盡量浸入水中。將錐形瓶稍微傾斜，避免加熱瓶底

累積水蒸汽的氣泡。

6. 加蒸餾水時避免水滴沾上鋁箔紙。水槽中加入 5 滴濃鹽酸。加酸係防止加熱過程中水中礦物沈積在錐形瓶的外壁上。
7. 緩慢加熱水槽的水。未達水的沸點以前，錐形瓶中的有機物會開始沸騰。仔細觀察與記錄此刻的水槽溫度，即為有機物的沸點。注意事項：開始加熱後，水槽溫度與錐形瓶溫度應保持不下降直至冷凝蒸汽為止。
8. 將一裝了冷水的試管靠近錐形瓶的小孔洞，觀察試管底部是否有冷凝的蒸汽以判斷蒸汽是否流出小孔洞。
9. 小心觀察有機物液體的揮發，當所有液體都已揮發且蒸汽不再流出孔洞時，繼續加熱兩分鐘。
10. 記錄水溫(即水浴溫度)，拿走溫度計。用夾子移走錐形瓶。
11. 立刻以事先秤重的第二層鋁箔紙與第二條橡皮筋(即  $W_2$ )封住錐形瓶封口，防止有機物蒸汽外洩，再將錐形瓶的底部浸在冷水中，快速冷凝瓶中蒸汽。然後移走錐形瓶，讓錐形瓶在空氣中冷卻至室溫。
12. 記錄大氣壓力。
13. 小心擦乾錐形瓶的外部水分。
14. 量秤錐形瓶(含冷凝的有機物)重量至毫克(即  $W_3$ )，並記錄於數據紙上。
15. 使用相同的有機物依照步驟 3 至 14 重複此實驗。(不必清洗錐形瓶)。
16. 第二次實驗後，將錐形瓶裝滿自來水，再利用量筒量取自來水的體積，以取得錐形瓶的體積。

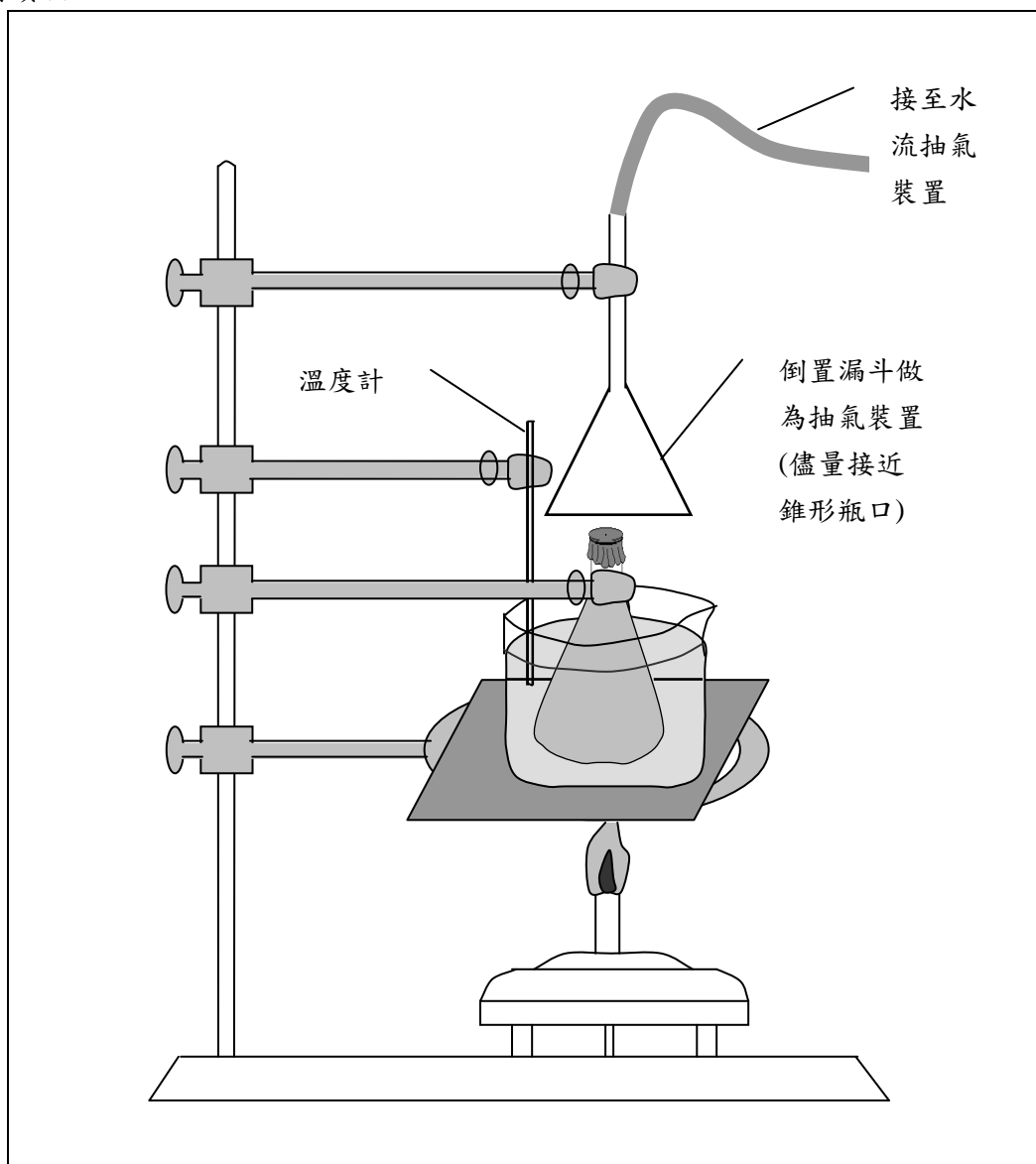


圖 5.3. 杜瑪法測量蒸汽分子量的裝置。

## 實驗五 蒸汽的分子量的測定：杜瑪法

### 實驗前問題

學系	學號	姓名	組別	日期
----	----	----	----	----

---

1. 利用杜瑪法測量有機物分子的實驗中，水槽溫度為  $96.5^{\circ}\text{C}$ ，大氣壓力為  $750.5\text{torr}$ ，三角錐形瓶體積為  $246\text{ml}$ ，冷凝的液體量為  $763.4\text{mg}$ ，計算此有機物的分子量。
2. 在另外的實驗中，測得有機物液體的沸點為  $40.0^{\circ}\text{C}$ ，錐形瓶體積為  $273\text{ml}$ ，大氣壓為  $720.3\text{torr}$  ( $\text{torr} = \text{mmHg}$ )，空瓶（只含空氣）重量為  $240.3333\text{g}$ ，含冷凝液體的瓶重為  $241.6457\text{g}$ 。計算冷凝液體的重量。請考慮第二次稱量時蒸汽排除空氣的校正。
3. 第 1 題中有機物的重量組成為  $52.8\%\text{C}$ ， $8.9\%\text{H}$  及  $36.4\%\text{O}$ 。
  - (1) 求實驗式。
  - (2) 計算準確的分子量。





## 實驗五 蒸汽的分子量的測定：杜瑪法

## 實驗報告

學系                      學號                      姓名                      組別                      日期

結果（網底之空格為實驗觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據）

元素分析：重量百分組成

	單位	數據 1	數據 2
加入有機物以前之錐形瓶重量 (包括第一層鋁箔紙與第一條橡皮筋)( $w_1$ )	g		
第二層鋁箔紙與第二條橡皮筋重量( $w_2$ )	g		
含有機物之錐形瓶重量(冷卻後) (包括第一、二層鋁箔紙與兩條橡皮筋)( $w_3$ )	g		
有機物重量(未校正其蒸汽壓)( $w_3 - w_2 - w_1$ )	g		
有機物沸點(步驟 7)	°C		
查蒸氣壓 $P_v$ (由有機物的沸點查圖 5.1 所得之蒸氣壓)	torr (mmHg)		
$\Delta m_{\text{air}}$ (校正有機物蒸汽排除之空氣重量) $= \rho V (P_v / P_{\text{atm}})$	g		
校正後有機物重量( $w_3 - w_2 - w_1 + \Delta m_{\text{air}}$ )	g		
水浴溫度(步驟 10)	°C		
大氣壓 $P_{\text{atm}}$	torr (mmHg)		
錐形瓶體積	L		
有機物的分子量	g/mole		
平均的分子量	g/mole		
由元素分析獲得的實驗式			
有機物分子式及準確分子量	g/mole		



## 問題

1. 說明下列的實驗步驟所導致的分子量的影響

	增加、減少或不變	理由
a. 錐形瓶的溫度低於水槽溫度		
b. 瓶蓋吸附有機物蒸汽		
c. 在高溫時，蒸汽並未排除錐形瓶中的所有空氣		
d. 冷卻過程中部份蒸汽擴散出瓶外		

2. 一種物質的蒸汽分子量是否有可能異於此物質之液體分子量？試解釋之。

3. 實驗剛開始(步驟2, 稱  $W_1$  時)及結束時(步驟14, 稱  $W_3$  時)錐形瓶內的空氣重量是否相同？此項結果對本實驗求得的分子量有何影響。

## 討論

