

蒸氣壓與汽化熱

目的 討論汽化熱與分子間作用力的關係，以及如何利用「經驗方程式」，從正常沸點估計液體的莫耳汽化熱。並以極簡單的實驗裝置（燒杯、量筒、溫度計...），測量水在不同溫度下的蒸氣壓，再由蒸氣壓與溫度的關係求出水的汽化熱。

原理 汽化熱係指液體蒸發為氣體時所需之熱量，亦即蒸發過程中擺脫液體分子間作用力所需之能量。不同分子間因作用力強弱不同，其汽化熱亦不同。表 16.1 的數據顯示，極性分子之汽化熱遠大於其分子量相近的非極性分子，其汽化熱亦隨分子量的增大而遞增，例如甲烷，乙烷與正辛烷，可見凡得瓦力是決定汽化熱的重要因素之一。

表一 正常沸點與莫耳汽化熱

化合物	分子式	正常沸點 (°C)	汽化熱*(kJ/mol)
水(Water)	H ₂ O	100.0	40.7
乙醇(Ethanol)	C ₂ H ₅ OH	78.5	38.6
甲醇(Methanol)	CH ₃ OH	64.7	35.3
正辛烷(n-Octane)	C ₈ H ₁₈	125.7	35.0
丙酮(Acetone)	(CH ₃) ₂ CO	56.1	30.3
氯仿(Chloroform)	CHCl ₃	61.3	29.4
乙醚(Diethyl ether)	(C ₂ H ₅) ₂ O	34.6	26.0
乙烷(Ethane)	C ₂ H ₆	-88.6	14.7
甲烷(Methane)	CH ₄	-161.5	8.2

*各化合物在其正常沸點的莫耳汽化熱

至於汽化熱與正常沸點則呈現不一致的關係，到現在還沒有完整的理論可以推導出一個方程式表示兩者之間的關係。但是卻有一些根據已知的實驗數據歸納而得到的「經驗方程式」敘述汽化熱 (ΔH_{vap})和正常沸點 (T_{nb})的關係。其中最簡單也是最常被引用者為特洛頓法則(Trouton's Rule)

$$\Delta H_{\text{vap}} = 88T_{\text{nb}} \quad (\text{式 1})$$

式中 ΔH_{vap} 之單位為 J/mol 而 T_{nb} 為 K。此式對於分子量小於 100 的非極性液體較適用，而對於具有氫鍵或較強分子間作用力時，用此式求得的

結果則較實際測量值為低。雖然還有其他較佳但卻較為複雜的經驗方程式，但這些方程式同樣無法應用於所有的液體。

雖然至今尚無一適用於所有液體的方程式，可以由實驗上很容易直接測量的正常沸點預測汽化熱；但是由一液體在不同溫度下的蒸氣壓求得其汽化熱的方法則已經被使用一百多年了。德國物理學家克勞休(R. Clausius, 1822~1888)及法國物理學家克來匹隆(B. Clapeyron, 1799-1864)從熱力學理論上於 1850 年推導出蒸氣壓與汽化熱之相關方程式

$$\log P_{\text{vap}} = - \left[\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \right] \frac{1}{T} + C \quad (\text{式 2})$$

式中 P_{vap} 為蒸氣壓、 T 為絕對溫度、 R 為理想氣體常數、 C 為一常數，如以 $\log P_{\text{vap}}$ 對 $1/T$ 作圖，可從直線關係中求出 ΔH_{vap} 。

通常測量蒸氣壓需要使用氣體壓力計(manometer)，但是對於蒸氣不具毒性的液體，蒸氣壓可由極為簡單的實驗裝置測得。如圖一，將一量筒倒置後放進一盛有待測液體的燒杯內，量筒內還存有氣體，氣體包括空氣和此一液體的蒸氣。當液體受熱時，量筒內氣體的溫度也隨之上升，由於空氣的膨脹以及蒸氣壓的上升使得量筒內氣體的體積增加。若量筒內的液面保持與燒杯的液面一致，則量筒內氣體的總壓等於大氣壓力 (P_{atm})。依道耳頓分壓定律，量筒內氣體的總壓也等於量筒內空氣的壓力 (P_{air})與液體的蒸氣壓 (P_{vap})之和，即

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{air}} + P_{\text{vap}} \quad (\text{式 3})$$

由量筒內氣體的體積、溫度、及空氣分子的莫耳數，以理想氣體方程式可以算出 P_{air} ，再由(式 3)，即可得到液體於各個測量溫度下的蒸氣壓。

由於量筒必須完全沒入燒杯內的待測液體中，才能使量筒內的氣體保持與液體相同的溫度，以利於測量。因此，量筒內的液面低於燒杯的液面，量筒內氣體的總壓高於大氣壓。若定義液面高度差為 h (h =燒杯液面高度—量筒內液面高度)則液面差所產生的壓力為 $P_{\text{liq}} = \rho \cdot g \cdot h$ ，其中 ρ 為液體的密度， g 為重力加速度。(式 3)則須修正為：

$$P_{\text{atm}} + P_{\text{liq}} = P_{\text{air}} + P_{\text{vap}} \quad (\text{式 4})$$

在計算蒸氣壓時是否需要考慮液面差所造成的壓力，決定於實驗所要

求的準確度與蒸氣壓的大小。例如若液面差為 10 cm，當測量水在接近 100°C 的蒸氣壓時，由於此時蒸氣壓相當於 10 m 的液面差，因此若要求的準確度在百分之一，則(式 4)中的 P_{liq} 可予忽略，使用(式 3)計算蒸氣壓即可；但當測量水在 25 °C 的蒸氣壓時；此時蒸氣壓為 23.8 mmHg，相當於 32 cm 的液面差，則(式 4)中的 P_{liq} 不可忽略。在本實驗中測量水在 50 °C 以上溫度的蒸氣壓，由於所欲測的蒸氣壓應比可能由液面差所產生的壓力為大，因此在實驗步驟及結果的計算都忽略掉液面差的因素。若欲求得較準確的數據，則可在每次做測量時一併量取液面差，並以(式 4)取代(式 3)計算蒸氣壓。

器材 10 mL 特製量筒，1000 mL(或 800mL)燒杯，100°C 溫度計，試管夾，加熱攪拌器，棉手套，大氣壓力計

實驗步驟

1. 由大氣壓力計讀取大氣壓力（數值公告在黑板上）。
2. 在 1000 mL 或 800mL 燒杯中盛入大約八到九分滿的蒸餾水（不必準確量取）。依照圖一，將燒杯置於加熱攪拌器上（水很重，請小心輕放）。
3. 將特製量筒倒置(開口朝下)放入燒杯中，如圖一。使用三叉夾與試管夾將量筒固定於鐵架上，調整量筒高低，若必要再加入適量蒸餾水使量筒完全沒入水面以下。
4. 打開加熱器開關將裝置加熱到約 85°C（加熱過程中，需不斷以玻棒攪拌趕走燒杯壁氣泡）後，將電源關閉。加熱過程中特製量筒內氣體會膨脹，可任由量筒內氣體冒出。
5. 以棉手套將整組實驗裝置取下置於桌面，此後的步驟**不可**再讓氣體進出量筒，小心攪拌燒杯中的水並觀察量筒中氣體的體積，當溫度降至 80°C 時，開始記錄量筒內的氣體體積，讀取至最小刻度再加上一位估計值(紀錄至小數點後兩位)。
6. 繼續攪拌燒杯內的水，溫度每下降 3°C 時，記錄量筒內的氣體體積 (V)，需記錄 10 組數據。(溫度從 80~53°C)
7. 逐量加入冰塊於燒杯中(多的水可用虹吸管導至水槽中流出)，將水溫急速冷卻到約 5°C，攪拌均勻，記錄實際量筒內的氣體體積(第 11 組數據)。



圖一 測量水蒸氣壓的裝置圖

蒸氣壓與汽化熱

實驗報告

組別: _____ 組員簽名: _____

結果 (網底部分填入直接測量之實驗數據; 其餘空格則填入計算數據)

1. (步驟 1) 大氣壓力: P_{atm}	mmHg
大氣壓力: P_{atm} (1 atm = 760 mmHg)	atm

2. (步驟 7) 根據最低測量溫度的數據以計算量筒內空氣分子的莫耳數: n_{air}	
最低測量溫度: 攝氏溫度	°C
最低測量溫度: 絕對溫度 (K = °C + 273.2)	K
量筒內的氣體體積	mL
真正的氣體體積 (真正的氣體體積 = 量筒內的氣體體積 - 0.2)	mL
空氣壓力: $P_{\text{air}} = P_{\text{atm}}$ $P_{\text{atm}} = P_{\text{air}} + P_{\text{vap}}$ 當 5°C 時 $P_{\text{vap}} = 6.5 \text{ mmHg} \ll P_{\text{atm}}$ 所以 P_{vap} 可省略不計, 故 $P_{\text{air}} = P_{\text{atm}}$ (0°C 的水蒸氣壓為 4.6 mmHg, 10°C 的水蒸氣壓為 9.2 mmHg)	atm
空氣的莫耳數 n_{air} $n_{\text{air}} = \frac{P_{\text{air}} \times V}{RT}$ 氣體常數: $R = 0.08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (注意: 計算時體積應先從毫升換算成公升)	mol
	計算過程: $n_{\text{air}} = \frac{P_{\text{air}} \times V}{RT}$ $= \frac{(\quad)(\quad)}{(\quad)(\quad)}$ $= (\quad) \text{ mol}$

3. (步驟 5, 6) 求水蒸氣壓: P_{vap}

次數	攝氏溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	絕對溫度 T (K) ($\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.2$)	量筒內氣體體積 (mL)	真正的氣體體積 V (mL) (量筒內氣體體積-0.2)	空氣壓力 P_{air} (atm) $P_{\text{air}} = n_{\text{air}}RT/V$	水蒸氣壓 P_{vap} (atm) $P_{\text{vap}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{air}}$
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

4. 根據克勞休-克來匹隆方程式【 $\log P_{\text{vap}} = - \left[\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \right] \frac{1}{T} + C$ 】，求汽化熱(ΔH_{vap} ，kJ/mol)

次數	1/T (K ⁻¹)	Log P _{vap}
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

利用方格紙以 $\log P_{\text{vap}}$ 對 $1/T$ 作圖，以 $\log P_{\text{vap}}$ 當縱軸、 $1/T$ 當橫軸，畫出直線關係圖，並求出其斜率：

$$\text{斜率} = - (\quad) \text{ K} = - \left[\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \right] \quad R=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\text{水的莫耳汽化熱: } \Delta H_{\text{vap}} = (\quad) \text{ J mol}^{-1} = (\quad) \text{ kJ mol}^{-1}$$

問題 本實驗中，於測量與計算的過程中，我們忽略了一些似乎是不重要的因素。忽略這些因素不會影響到實驗結果的精確度，而是造成誤差，降低了實驗結果的準確度。在實驗與計算的過程中所忽略的因素是不是真的不重要？其所造成的誤差是否在可以接受的範圍內？這些問題通常必須在實驗完成以後，由所得到的結果進行評估。

1. 在結果 2 的計算中，若不忽略水在低溫時的蒸氣壓 P_{vap} ，則所得的空氣壓力 P_{air} 是多少 mmHg？（可參考附錄一 水的蒸氣壓表）

2. 若同時考慮水在低溫時的蒸氣壓 P_{vap} 以及燒杯液面與量筒內液面高度差所產生的壓力 P_{liq} ，則在結果 2 的計算中，所得的空氣壓力 (P_{air}) 是多少 mmHg？
（若在步驟 7 中，你並沒有測量液面差，則以液面差為 10 cm 計算。）（水在 5°C 時，1cm 的液面差所產生的壓力為 0.735 mmHg。）

3. 為何本實驗中所讀取量筒內的氣體體積必須扣除 0.2 mL 的校正量才等於量筒內真正的氣體體積？（請畫簡單的量筒倒置圖並解釋）

討論紀錄（可另外使用報告紙書寫）
