

# 高中化學拉午耳定律推導之探討

劉燕孝

臺北市立建國高級中學

## 壹、引言

描述理想溶液蒸氣壓與濃度間關係的拉午耳定律(Raoult's law)，是高中化學中重要的溶液依數性質(colligative property)之一。教師在教學的實務經驗中亦常需要向學生介紹此定律式的由來。

拉午耳定律確實最初是由實驗而得，不過求知慾強的學生亟欲能以他們現有的知識加以證明。然而，高中教科書與坊間的教材較少提及如何證明此定律。本文希望能由拉午耳定律的實驗歸納，以及高中教材拉午耳定律的內容，藉由整合高中教材中化學平衡、電位能等知識，同時引入自由能、化學勢等大學基礎熱力學定義，將相關知識結合，引導學生進行較正式的證明，提供高中教師作為教學參考。

## 貳、拉午耳定律的歷史與高中教材的介紹

十九世紀中起，許多科學家如巴布(Lambert Heinrich von Babo, 1818-1899)與烏爾那(Adolf Wüllner, 1835-1908)等人發現，同溫下若比較純溶劑和溶液的飽和蒸氣壓，兩者的數值不同。若溶質為非揮發性物質，溶質幾乎沒有蒸氣壓，則此

時溶液的蒸氣壓比純溶劑低。

法國化學家拉午耳(François-Marie Raoult, 1830-1901)，於1886到1890年間系統地研究溶液蒸氣壓降低的問題，並重新檢視了上述科學家的實驗結果。

圖1與圖2為此歷史性實驗之示意圖，他將低濃度的不同非揮發性化合物溶於水或有機溶劑中後，測量對溶液蒸氣壓的影響，他發現加入純溶劑時，汞柱的高度最低，表示產生的蒸汽壓最大；當溶質濃度愈高時，產生的蒸汽壓愈低；而且只要溶質(或溶劑)的莫耳分率一定，測得的蒸氣壓與原溶劑的蒸氣壓相較，減少的比例都相同。即溶液蒸氣壓均較純溶劑低；且稀薄溶液的蒸氣壓下降相對量( $\Delta P/P_0$ )，在相同溫度下為一常數。相同粒子數的稀鹽類水溶液，其相對蒸氣壓的降低值也和溫度無關。於是他在1848年提出溶液蒸氣壓的下降值( $\Delta P$ )與溶質分子數 $n$ 對溶液的總分子數( $n+N$ )成正比之關係式。

關於拉午耳定律，高中化學教材一般描述方式如下；在溫度 $T$ 時，含非揮發性溶質之溶液的蒸氣壓比純溶劑的蒸氣壓低，且下降量為 $\Delta P$ 。若溶液中所含為非揮發性的非電解質溶質，則溶液的蒸氣壓( $P$ )

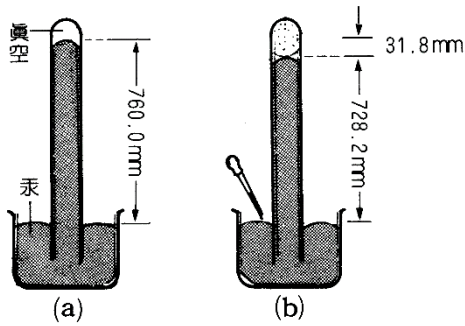


圖 1、(a) 托里切利真空時之汞柱高  
(b) 滴入少量純水時，水的飽和蒸氣壓造成汞柱高度下降

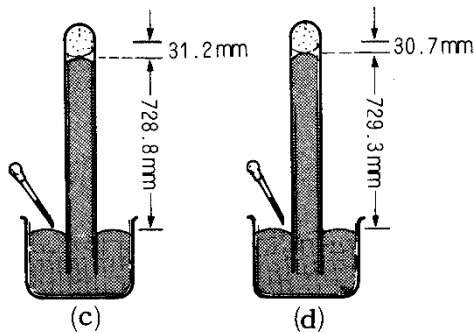


圖 2、(c) 滴入少量 1m 糖水時，汞柱高度下降量較(b)小  
(d) 滴入少量 2m 糖水時，汞柱高度下降量較(c)小

等於純溶劑的蒸氣壓( $P^\circ$ )與溶劑的莫耳分率( $X_A$ )的乘積：

$$P = X_A \cdot P^\circ \dots\dots\dots (2.1)$$

因為溶劑的莫耳分率( $X_A$ ) 與非揮發性溶質的莫耳分率( $X_B$ )，兩者的總和等於 1，而蒸氣壓下降的量( $\Delta P$ )等於( $P^\circ - P$ )，故式 (2.1)可以改寫為：

$$P = (1 - X_B) \cdot P^\circ \dots\dots\dots (2.2)$$

$$P^\circ - P = X_B \cdot P^\circ$$

$$\Delta P = X_B \cdot P^\circ \dots\dots\dots (2.3)$$

若將上述情況改為揮發性液體 1 (甲基三級丁基醚)和揮發性液體 2 (氯仿)形成的溶液，根據道耳頓分壓定律，溶液的理論蒸氣總壓  $P$  應為液體 1 產生的分壓  $P_1$  與 2 產生的分壓  $P_2$  的和，即  $P = P_1 + P_2$ 。但本溶液實際總壓則呈現負偏差現象，如圖 3。高中化學由此類實例，引導出理想溶液 (ideal solution) 的定義為：當溶液的依數性質 (如蒸氣壓等) 具加成性，符合理論預期 (如拉午耳定律、道耳頓分壓定律等) 而無誤差之溶液可稱為理想溶液。真實溶液的性質不具加成性，與理論預估的蒸氣壓等性質存在實驗偏差，故為非理想溶液。

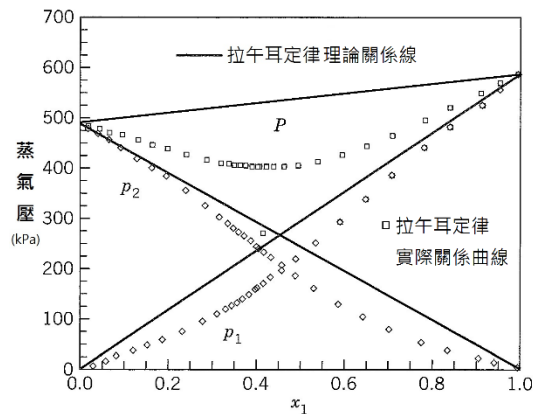


圖 3、313.15 K 下，甲基三級丁基醚(莫耳分率  $X_1$ )與氯仿混合溶液的組成及蒸氣壓關係圖

在氣體溶解度部份，高中化學提及：常溫下某氣體溶解於某溶劑中的體積莫耳濃度，和該溶液達成平衡的氣體分壓成正比，此即亨利定律(Henry's law)。這個觀念與拉午耳定律有異曲同工之妙，如圖 4。

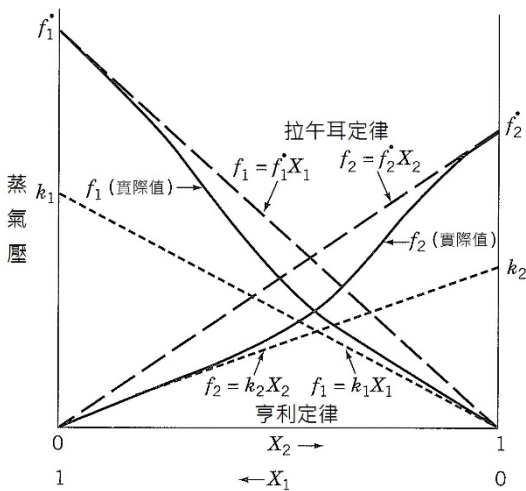


圖 4、混合溶液的拉午耳定律與亨利定律關係圖

### 參、熱力學推導法介紹

在教導學生以熱力學推導拉午耳定律前，應先介紹物理自由能(Gibbs energy)G與化學勢(chemical potential) 的概念。

美國物理學家吉布士(Josiah Willard Gibbs)於 1870 年代提出自由能的觀念，在綜合考慮焓、溫度以及亂度等因素下，定壓下物體最大可作之功即為自由能：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (3.1)$$

其中 H 為熱焓，S 為熱熵。在自由能的理論基礎上，1873 年吉布士對於相平衡，提出了化學勢的觀念，代表一個系統被一個額外粒子遷移入內所產生的自由能能量變化。對成分 i 之化學勢以符號  $\mu_i$  表示，它等於系統的總自由能除以系統內粒子總數，故定溫定壓下，

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta n_i \dots\dots\dots (3.2)$$

反應的自由能變化( $\Delta G$ )、平衡常數(K)以及產生的電池標準電位( $E^\circ$ )三者定義與換算關係如圖 5。其中電池標準電位  $E^\circ$  為陰極的標準還原電位值減陽極的標準還原電位值；R 為理想氣體常數，T 為絕對溫度，ln 為自然對數。

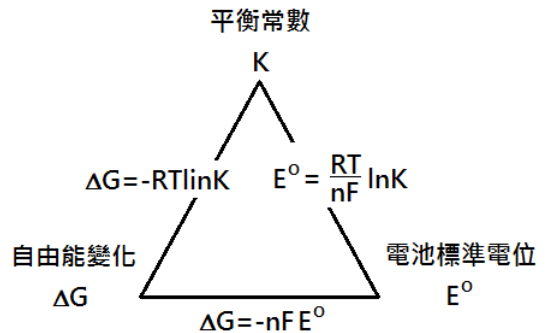


圖 5、反應的自由能變化( $\Delta G$ )、平衡常數(K)以及產生的電池標準電位( $E^\circ$ )三者關係圖

在不同溫度與壓力下，平衡時物質以最低化學勢的狀態存在。假設於密閉系統中，溶液中有  $n$  mol 的溶劑成份，自溶液相(aq)傳送至分壓  $P_i$  的蒸氣相(g)；達平衡時，由於在無任何質量進出系統之下無能量的得失，故

$$\Delta G = - \mu_{i,aq} \Delta n_i + \mu_{i,g} \Delta n_i = 0 \dots\dots (3.3)$$

有了熱力學的基礎，接下來便可教導學生，依下列四個步驟，順利以熱力學導出拉午耳定律式：

一、定溫定壓下，溶劑於溶液相與蒸氣相平衡時，兩者化學勢(chemical potential) 應相等：

$$\mu_{i,aq} = \mu_{i,g} \dots\dots\dots (3.4)$$

意即溶液相中失去的自由能，在氣相中獲得補償。

二、高三上氧化還原與電化學章節教師手冊中介紹，修正非標準狀態之電位差  $\Delta E$ ，可透過能斯特方程式(Nernst equation) 換算：

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - RT \ln Q \dots\dots\dots (3.5)$$

對溶劑  $i$  的莫耳數  $n_i$  而言，上式可再以其自由能變化量  $\Delta G = -n_i F \Delta E$  代換為：

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + n_i RT \ln Q \dots\dots\dots (3.6)$$

對蒸氣相(g)而言，將式(3.2)代入(3.6)，可得：

$$\mu_{i,g} = \mu_i^{\circ} + RT \ln Q \dots\dots\dots (3.7)$$

$\mu_i^{\circ}$  表溶劑  $i$  在標準壓力(1 bar)及絕對溫度  $T$  時的化學勢。

三、由於定溫定壓下，溶劑  $i$  於溶液相與蒸氣相間平衡時，兩者化學勢(chemical potential) 應相等，故可將式(3.7)代入式(3.4)，可得：

$$\mu_{i,aq} = \mu_i^{\circ} + RT \ln Q \dots\dots\dots (3.8)$$

若此時溶劑  $i$  在溶液中與純物質中所表現的蒸氣壓，分別為  $P_i$  與  $P_i^{\circ}$ ，則濃度商  $Q$  可表示為  $\frac{P_i}{P_i^{\circ}}$ ，代入式(3.8)可得：

$$\mu_{i,aq} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\circ}} \quad (3.9)$$

四、在理想稀薄溶液(ideal-dilute solution) 中：

$$\mu_{i,aq} = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \dots\dots\dots (3.10)$$

$x_i$  為溶液中溶劑  $i$  所佔的莫耳分率。根據式(3.9)及式(3.10)可知，唯有在理想稀薄溶液中， $x_i$  才會趨近於

$\frac{P_i}{P_i^{\circ}}$ ，故可得：

$$P_i = P_i^{\circ} \cdot x_i \dots\dots\dots (3.11)$$

因此，溶液的蒸氣壓 相較於純溶劑的蒸氣壓，其下降量為：

$$\begin{aligned} \Delta P_i &= P_i^{\circ} - P_i \\ &= P_i^{\circ} \cdot (1 - x_i) \\ &= P_i^{\circ} \cdot x_{\text{溶質}} \dots\dots\dots (3.12) \end{aligned}$$

此即高中化學所介紹的拉午耳定律式。

### 肆、結語

熱力學的推導方法雖然對於一般高中生而言，學習難度較高，但可以將所學相關化學平衡與電化學等知識應用，配合介紹自由能與化學勢等熱力學知識後，可將二者後的知識其相互間的關聯性，成為學生可以懂得的數學概念推導法。

基於因材施教的理念，在適當教學情況下，適時加入本（熱力學）法為輔助，除了可以輔助拉午耳定律實驗的說明，建立起正確的觀念外，由本法所附帶學習到的自由能與化學勢等概念，在其他許多高

中化學的內容如蒸汽壓、滲透壓等溶液性質以及化學平衡與電化學等章節中，也可加以應用，作為進階教學之參考。

此外，可能基於考量實驗的代表性、實驗效果，以及一般高中實驗室設備之安全性等種種因素，拉午耳實驗並未列入高中課綱實驗教材中，因此，藉由向學生們介紹本文的推導說明後，再進行課程教學，正可帶領學生們深入了解原本觀念較不易理解部分，彌補未進行本實驗的缺憾；透過理論推導與歷史上拉午耳定律實驗的完整結合，可以成為高中化學進階教學的實例，學生們也將因此而開拓了學習化學的視野。

## 參考文獻

- 郭冠麟、王榮英、陳寶祺(2003): **物理化學**。台北市：學富。
- 卓靜哲等(2001): **物理化學**。台北市：三民。
- 葉名蒼主編(2015): **高中選修化學(上)教師手冊**。台南市：南一。
- 陳秋炳主編(2015): **高中選修化學(上)教師手冊**。台南市：翰林。
- Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg (2008). *Chemical Thermodynamics* (7th ed.). New Jersey: John Wiley & Sons Publishing Co.
- John Suchocki (2006). *Concept Chemistry* (3rd ed.). San Francisco: Wiley.
- Martin Silberberg (2008). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (5th ed.). McGraw-Hill Publishing Co.
- Hill, Petrucci, Perry (2004). *General Chemistry* (4th ed.). New Jersey: Pearson Publishing Co.
- 楊信男、蕭如珀(2017): [物理史] 拉午耳 (François-Marie Raoult) 和拉午耳定律。2017年9月1日，取自 <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=72762>。
- 陳藹然、黃俊誠(2017): 拉午耳定律(一)。2017年9月1日，取自 <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=4497>。