

絕對零度的簡易求法

邱智宏

國立三重高級中學

一、前言

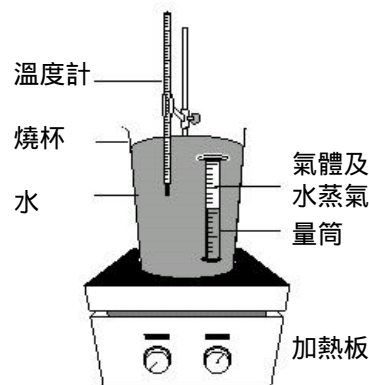
高中化學課本介紹查理定律時，提到理想氣體的體積和絕對溫度(K)成正比(參考資料 1-3)，並以作圖法推論絕對零度的攝氏溫度為-273.15。依據理論只要在定壓下準確地量取兩個不同溫度下定量氣體的體積，便能藉繪圖法以直線外插方式求出絕對零度的攝氏溫度，然而參閱相關的參考資料 4-8，發現實際的作法有些需要精密地量測氣體的壓力，設備昂貴、有些步驟繁複冗長、有些尚稱簡易但實驗結果誤差較大，因此激發出利用實驗室的現有器材，設計一簡易實驗的動機，希望藉由測量不同溫度下水中定量氣體的體積，來驗證查理定律及求出似乎遙不可及的絕對零度。由於實驗在水中進行，不同溫度下所產生的水蒸氣壓將使量測氣體的真實體積，產生很大的誤差，應該如何校正？另外，最適宜進行實驗的溫度區間、最佳氣柱體積、使用何種氣體及以升溫或降溫方式進行實驗效果較佳，均為本文的討論重點。

二、本文

1、實驗步驟及原理

將 10mL 的量筒倒置入裝水的 2L 燒杯中，使用針筒將 3-5mL 的空氣注入裝滿水的量筒中。將燒杯置於加熱板上，架好溫度計，裝置圖詳如圖一。加熱燒杯中的溶液，每上

升 5 讀取並紀錄不同溫度下(有效數字至小數第一位)氣體的體積(有效數字至小數第二位)。亦可體積上升至整數值時，紀錄其體積及溫度。溫度上升至約 80 後，關閉電源，每下降約 5 讀取並紀錄不同溫度下氣體的體積。另外，使用 He 氣重複上述步驟，並紀錄實驗結果。



圖一、實驗裝置圖

依據理想氣體方程式，定壓、定量的氣體其體積和溫度的關係如下：

$$T=mV \quad (1)$$

上式中 m 為常數、 T 為凱氏溫度，將 $T=t+K$ 代入(t 為攝氏溫度)則得下式

$$t=mV - K \quad (2)$$

因此只要依據一系列已讀取的氣體體積和溫度，將攝氏溫度 t (y 軸)對體積(x 軸)作圖，再利用 Excel 軟體作線性迴歸，求出直線和 y 軸的截距(即氣體體積為零時的溫度)便能求出絕對零度。但是，本實驗於水溶液中進行，

不同溫度下水的蒸氣壓不同，所測量的體積並非乾燥氣體的真實體積。因此水蒸氣所引進的誤差，必須加以校正，其修正方法如下：

因為量筒內的氣柱含有乾燥氣體及水蒸氣，因此氣柱內所有氣體的總壓（ $P_{總}$ ，約等於大氣壓力）等於乾燥氣體的蒸氣壓（ $P_{氣體}$ ）加上水的飽和蒸氣壓（ $P_{水}$ ）：

$$P_{氣體} = P_{總} - P_{水} \quad (3)$$

若將氣柱內的水蒸氣去除，乾燥氣體在大氣壓力（ $P_{總}$ ）下的體積（ $V_{氣體}$ ）應該小於原氣柱的總體積（ $V_{總}$ ），可利用波以耳定律求出

$$P_{氣體} \times V_{總} = P_{總} \times V_{氣體} \quad (4)$$

$$V_{氣體} = V_{總} \left(\frac{P_{氣體}}{P_{總}} \right) = V_{總} \left(\frac{P_{總} - P_{水}}{P_{總}} \right) \quad (5)$$

根據上式只要量取總體積、大氣壓力，便能求出同溫、同壓下乾燥氣體的體積。依據理想氣體方程式：

$$T = \left(\frac{P}{nR} \right) V_{氣體} \quad \text{其中 } T = t + K \quad \text{可得 } t = \left(\frac{P}{nR} \right) V_{氣體} - K$$

將(5)式換算所得乾燥氣體的體積當 x 軸對攝氏溫度(t)當 y 軸作線性迴歸，經外插法由所得的直線和 y 軸的交點(截距)，便能求出絕對零度的攝氏溫度，而直線的斜率等於 P/nR ，因為 R 為氣體常數，若將大氣壓力代入式中，便能求出量筒中乾燥氣體的莫耳數(n)。

2、實驗結果及討論

以空氣作為量筒中的實驗氣體，將圖一燒杯中的水溫提升至約 80，隨著水溫的降低，於 75 至 20 之間，紀錄燒杯中水的溫度及量筒內空氣柱的體積，所得的結果如表一，以最準確的一次為例，當時的大氣壓力

為 766.3mmHg，室溫為 22.9。實驗測得的數值，以溫度(t)對體積(V)作線性迴歸 ($t=mV-K$)，輸出的結果如表二。將所得的數值及線性迴歸的結果作圖得到圖二。

表一、不同溫度對氣體體積的影響
(室溫=22.9，大氣壓力=766.3mmHg)

溫度 ()	氣柱體積 (mL)	水蒸氣壓 (mmHg)	氣體分壓 (mmHg)	校正後體積 (mL)	迴歸溫度 ()	溫度誤差 ()
75.2	6.19	291.5	474.8	3.84	75.72	0.52
70.2	5.46	235.7	530.6	3.78	70.74	0.54
65.4	4.95	190.9	575.4	3.72	64.94	-0.46
60.1	4.56	150.0	616.3	3.67	60.41	0.31
55.5	4.28	120.9	645.4	3.60	54.73	-0.77
50.0	4.04	92.5	673.8	3.55	49.96	-0.04
45.5	3.86	73.7	692.6	3.49	44.15	-1.35
40.2	3.71	55.9	710.4	3.44	39.67	-0.53
35.2	3.60	42.6	723.7	3.40	36.06	0.86
30.2	3.49	32.2	734.1	3.34	30.93	0.73
26.9	3.42	26.6	739.7	3.30	27.11	0.21
				0.00	-273.47	

表二、線性迴歸輸出值

項 目	數 值
Y 軸截距(絕對零度)	-273.47
Y 值(溫度)的標準差	0.74
r^2	0.998
觀察值個數	11
自由度(degree of freedom)	9
斜率(X 係數)	91.04
X 係數的誤差	1.30

圖二中、的圖例，分別代表氣體的總體積(含水蒸氣)及乾燥氣體的體積，直線則為線性迴歸後之體積。迴歸後之直線與 y 軸的截距為 -273.47，即氣體體積為零時的溫度(絕對零度)，與理論值 -273.15 的誤差小於 1%。由表一第 2、5 欄的比較及圖二中曲線和直線的比較，均可看出未校正的氣體因為含有水蒸氣，其體積遠大於實際乾燥氣

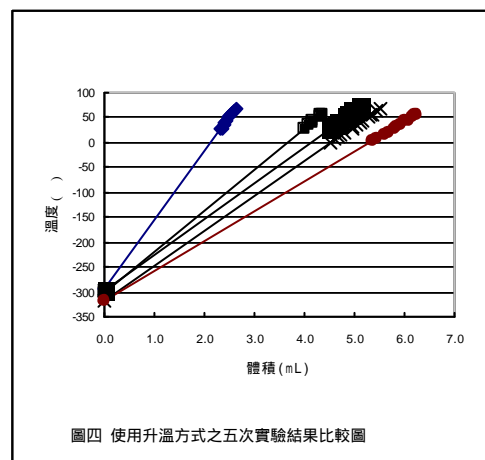
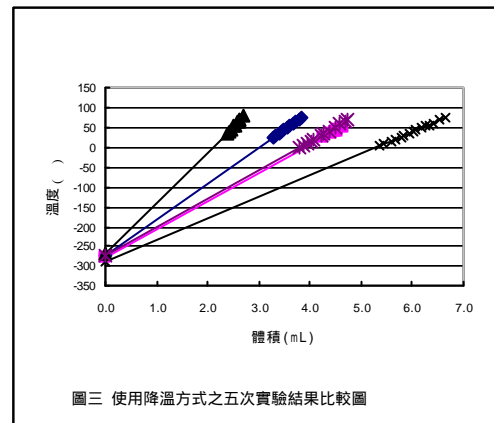
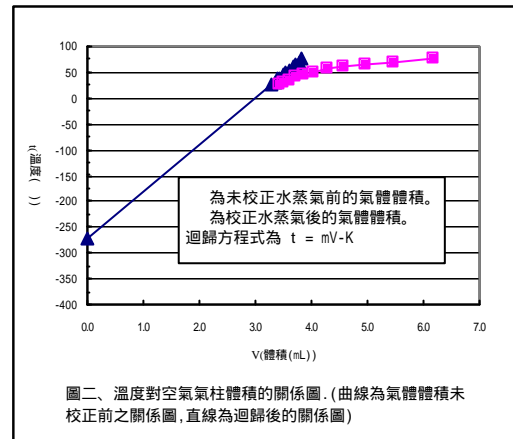
體的體積，而且溫度愈高時體積的差別愈多，例如在 26.9 °C 時，兩者相差 0.12mL，75.2 °C

時則擴大為 2.35mL。因此按照實驗原理，氣體的體積作 $V_{\text{氣體}} = V_{\text{總}} \left(\frac{P_{\text{氣體}}}{P_{\text{總}}} \right)$ 的校正，是必需而無法省略的步驟。另外，將氣柱內的總壓力和大氣壓力視為相等，其間仍有些微的誤差，即氣柱離液面的水柱高度所生的壓力尚未考慮進來，但其氣柱高度最高不超過 8cm，若以大氣壓力為 1033.6cm 水柱高兩相比較，其所造成的誤差不超過 0.8%，因此可忽略而不予處理。

分別使用升溫和降溫方式進行實驗，所得結果詳如表三、圖三及圖四，由比較結果顯示，以降溫方式進行實驗所得的絕對零度較升溫方式準確。於降溫方式的圖三中可看出，絕對零度均落在 -277 °C 左右，各直線和 y 軸的交點較集中，而升溫方式的圖四則落在 -305 °C 附近，落點較分散。依表三的分析數據顯示，以升溫方式所得的絕對零度，五次平均為 -305.49 ± 1.36 °C，和理論值 (-273.15 °C) 比較，絕對誤差為 32.34 °C，百分誤差為 11%。而降溫方式所得的結果五次平均為 -277.70 ± 6.95 °C，和理論值比較，絕對誤差為 4.55 °C，百分誤差為 1.7%。究其原因，以升溫方式進行時，因加熱板持續加熱，無法使水溫維持定值，當讀取溫度時，氣柱仍持續接受熱源而膨脹。然而使用降溫方式時，水溫下降的速度較慢，氣柱內的溫度和水溫能彼此平衡，讀出的體積較為準確。

使用二種不同起始氣體體積，分別約為 2 及 3 毫升進行實驗，觀察體積對實驗的影響。

以降溫方式進行實驗，實驗數據經線性迴歸處理後的結果，詳如圖五，所求絕對零度各三次的結果整理如表四

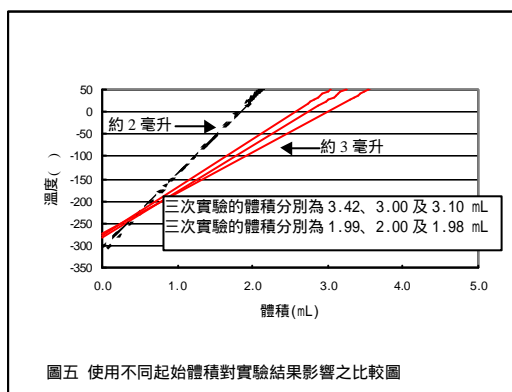


表三、以升溫或降溫方式進行實驗所得絕對零度的比較表

項目	1	2	3	4	5	平均值	標準差
降溫方式	-273.47	-281.95	-270.72	-287.68	-274.70	-277.70	-6.95
升溫方式	-301.39	-293.94	-316.76	-318.26	-297.11	-305.49	-11.36

表四、不同起始體積對實驗所得絕對零度的比較表

項目	1	2	3	平均值	標準差
約 3 毫升	-273.47	-275.80	-279.43	-276.23	3.00
約 2 毫升	-305.69	-313.59	-305.20	-308.16	4.71



圖五 使用不同起始體積對實驗結果影響之比較圖

由結果發現，起始體積愈大，所得的絕對零度較準確，使用 3.42、3.00 及 3.10mL 三次實驗所得絕對零度的平均值 -276.23 ± 3.00 ，和理論值比較，絕對誤差為 3.08，百分誤差為 1.12%。而使用 1.99、2.00 及 1.98mL 所得結果的三次平均為 -308.16 ± 4.71 ，和理論值比較，絕對誤差為 35.01，百分誤差為 12.8%。使用起始體積約為 3mL 者，加溫至約 70 時體積膨脹成約為 6mL，

而使用約 2mL 者，加溫約 70 時體積膨脹成約為 3mL，由於體積量測的準確性，對於實驗的結果影響很大，前者讀取數據時若誤讀 0.2mL，將產生約 3% 的誤差，而後者的誤差則擴大為 7%。因此使用的氣體積愈大愈好，但在實驗最高溫時不能超過量筒刻度的 10mL。另外，在讀取體積時，眼睛必須平視量筒內水面的凹形底部，以減少誤差。

為了觀察使用不同氣體對實驗的影響，分別以氫氣及空氣各進行五次實驗，所得的實驗結果，詳如表五。二者並沒有明顯的不同，使用氫氣所得的絕對零度為 -277.29 ± 7.31 ，和理論值比較，絕對誤差為 4.14，百分誤差為 1.5%，使用空氣的五次平均值為 -278.81 ± 8.56 和理論值比較，絕對誤差為 5.66，百分誤差為 2.1%。二者的差異不到 0.6%，並未達到顯著的差異，因此使用空氣能達到和氫氣相同的效果。

表五、以氫氣或空氣進行實驗所得絕對零度的比較表

項目	1	2	3	4	5	平均值	標準差
氫氣	-281.95	-270.72	-287.68	-274.70	-271.42	-277.29	-7.31
空氣	-273.47	-286.98	-287.95	-277.41	-268.22	-278.81	-8.56

圖一的斜率等於 P/nR ，將表一的數據代入處理，空氣的莫耳數為：

$$91.04 = (766.3/760)/(n \times 0.082 \times 1000)$$

$$n = 1.35 \times 10^{-4} \text{ 莫耳}$$

在表一中，約 27 時， $1.35 \times 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23}$ 個分子所佔的體積為 3.42mL，換算後每個分子的平均距離為 161Å，遠大於原子間形成鍵結時的距離(約為 2 Å)，在高溫時體積變大，分子間的距離更遠，亦即非純氣分子間的引力可忽略不計，據此使用空氣取代氬氣進行實驗，所得的結果並沒有明顯的差異。

結論

本研究利用燒杯、量筒、溫度計等簡易的實驗器材，藉由測量不同溫度下量筒內氣柱的體積，經過體積校正及線性迴歸等處理，可以求出絕對零度的攝氏溫度平均值為 -277.70 ± 6.95 ，和理論值比較，百分誤差為 1.7%。由實驗結果發現：起始氣柱的體積愈大、讀取數據的溫度區間不超過 10 至 80 及使用降溫方式進行實驗，所得的數值較為準確，而且，無論使用空氣或氬氣進行實驗，所得的結果並沒有明顯的差別。另外，實驗進行的時間不超過二小時，適合當做高中生的實驗教材，能藉以驗證查理定律，並以間接的方法求得絕對零度

參考資料

- 1.高級中學化學編輯小組，高級中學化學第一冊，第三章，國立編譯館，臺北，民國 87 年。
- 2.翁春和；王忠茂；葉名倉；邱智宏等，高級中學物質科學化學篇上冊，第五章，南一書局，台北，民國 89 年。
- 3.楊寶旺；方泰山；魏明通；蕭次融等，高級中學物質科學化學篇上冊，龍騰書局，台北，民國 89 年。
4. Timberlake, K. C. *Laboratory Manual: General, Organic and Biological Chemistry*, 6th ed.; HarperCollins: New York, 1996; pp 175–184.
5. Mills, J. L.; Mitchell, R. E. *General Chemistry Experiments*; Morton: Englewood, CO, 1987; p 49.
6. Strange, R. S.; Lang, F. T. *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 1054–1055.
7. Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed.; McGraw-Hill: New York, 1989; pp 86–95.
8. Garrett, D. D.; Banta, M. C.; Arney, B. E. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 667–668