

苯、環己烷與凝固點下降之測定

魏蘊聰

國立臺灣師範大學化學系

由溶液凝固點下降來測定溶質的分子量，是一般學生實驗常用的方法。早年多半採用苯為溶劑，近年來，由於發現苯的毒性較大，且有致癌性，已漸漸改用環己烷來代替，這裡將苯及環己烷做一個簡略的比較。

一、凝固點下降原理

由自由能之定義得

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

設 K 為平衡常數， ΔG° 與平衡常數之關係式為

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

由(1)，(2)兩式得

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

設 T_1 時之平衡常數為 K_1 ， T_2 時為 K_2 ， ΔH° 在 T_1 與 T_2 之間變化不大，則

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

在純溶劑凝固時

固相(純) $\rightleftharpoons$ 液相(純 $X_1 = 1$)

兩相平衡時之溫度即為純溶劑的凝固點 T_f (即 T_1)。平衡常數

$$K_1 = \frac{[\text{液相}]}{[\text{固相}]} = 1$$

當溶劑中加入溶質時，設溶質的莫耳分率為 X_2 ，溶劑的莫耳分率為 X_1 ，且為稀薄

溶液， $X_1 + X_2 = 1$ ， $X_2 \ll X_1$ 。

固相（純溶劑） $\rightleftharpoons$ 液相（溶劑濃度 X_1 ）

兩相平衡時之溫度為溶液的凝固點 T_s （即 T_2 ），平衡常數為

$$K_2 = \frac{X_1}{1} = X_1$$

將這些數據代入(3)式，並以溶劑的熔解熱 ΔH_{fus} 代替 ΔH° ，得

$$\begin{aligned}\ln \frac{X_1}{1} &= -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_f} \right) \\ \ln X_1 &= -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{T_f - T_s}{T_f T_s} \right) \quad (4)\end{aligned}$$

凝固點下降度數為 $\Delta T_f = T_f - T_s$ ，設 ΔT_f 很小，則 $T_f T_s \cong T_f^2$ 。再設 X_2 很小，則

$\ln X_1 = \ln (1 - X_2) \cong -X_2$ ，則(4)式可改寫為

$$X_2 = \frac{\Delta H_{fus} \cdot \Delta T_f}{RT_f^2}$$

$$\text{或 } \Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_{fus}} X_2$$

將 X_2 改為重量莫耳濃度 m ， $X_2 \cong \frac{M_1}{1000} m$ ， M_1 為溶劑的分子量，則：

$$\Delta T_f = \frac{M_1 RT_f^2}{1000 \Delta H_{fus}} m$$

$$\text{或 } \Delta T_f = K_f m$$

此處

$$K_f = \frac{M_1 RT_f^2}{1000 \Delta H_{fus}}$$

K_f 只與溶劑的分子量，凝固點，熔解熱相關，與溶質沒有關係，所以對於一定的溶劑來說，它的重量莫耳凝固點下降常數 K_f 為一定值。

二、苯及環己烷的性質及用途

性 質 \ 化 合 物	苯	環 己 烷
分子量	78.11	84.16
密度(克/毫升, 20℃)	0.8790	0.78
熔點(℃)	5.5	6.5
沸點(℃)	80.1	80.7
狀態(常溫)	無色液體。	無色液體。
氣 味	有芳香氣味。	溶劑味, 含雜質時有刺激性氣味。
溶解度	與酒精、氯仿、乙醚、丙酮互溶, 微溶於水。	可溶於酒精、丙酮、苯、四氯化碳, 不溶於水。
閃點(flash point)	-11℃(閉皿)	-20℃(閉皿)
燃燒溫度(℃)	580	260
易燃範圍	1.4~8.0%	1.3-8.4%(v/v)
蒸氣密度	2.7(相對於空氣)	2.9
主要用途	裝備藥物、染料、清潔劑之原料。溶劑。	製耐綸的原料, 樹脂及油漆的溶劑, 精油萃取溶劑。

苯與環己烷之閃點均低, 要特別注意防火。

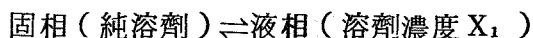
三、苯及環己烷的毒性及中毒症狀

1. 暴露安全限量: 苯: 10 ppm; 環己烷: 300 ppm。
2. 中毒症狀: 苯之慢性中毒以造血器官與神經系統損害最顯著。前者如鼻腔出血, 皮膚黏膜出血, 易疲勞等。後者如頭痛、眩暈、全身無力、記憶力減退等。急性苯中毒常見有頭暈、無力、嗜睡、肌肉搖擻或肢體痙攣, 甚至昏迷死亡。環己烷的中毒症狀是頭痛、暈眩、惡心、嘔吐、麻痺。苯與環己烷都應在有適當通風的場所使用。

四、溶劑之選擇

以凝固點下降法測分子量，選擇溶劑需要考慮的條件是：

(1) 溶質很容易溶於液態溶劑，但不會和固態溶劑生成固態溶體，也就是說，當液態溶液凝固時，先結晶出來的是純溶劑。因為溶液的凝固點是指下式平衡時的溫度。



(2) 溶劑的凝固點

為了操作上的方便，液態溶劑的凝固點，最好能在冰水浴，或冰鹽浴可以達到的溫度範圍內，這樣就不需要特殊的冷卻劑了。

對(1)、(2)兩點來說，苯和環己烷是彼此相近似的，它們都是低極性化合物的良好溶劑，凝固點也很靠近。

(3) ΔT_f 值

一般 ΔT_f 約在 2°K 左右， ΔT_f 太小，測定誤差較大，但是，並不是說 ΔT_f 愈大愈好，原因之一是稀薄溶液才能適用 $\Delta T_f = K_f m$ 。其次，我們還要記住在導公式時，還有一個假設是 $T_f^2 \approx T_f \cdot T_s = T_f (T_f - \Delta T_f)$ ，這個假設須在 ΔT_f 甚小於 T_f 時方適用。苯和環己烷的 T_f 近於 280°K ， ΔT_f 若在 2°K 左右影響還不大（ ΔT_f 小於或近於 T_f 的百分之一）。

苯的凝固點下降常數為 $5.1^\circ\text{K} / \text{重量莫耳}$ ，環己烷為 $20.06^\circ\text{K} / \text{重量莫耳}$ ，如果凝固點下降度數 ΔT_f 相若，則環己烷中溶質的濃度僅為苯中的 $\frac{1}{4}$ ，如此看來，環己烷應該更近於理想溶液。

ΔT_f 不能太大的第三個原因，是我們假定在 $T_f \sim T_s$ 之間， ΔH_{fus} 為定值，要這個假定成立，溫度範圍也不能太大。

(4) K_f 值

因為環己烷的 K_f 值（ $20.06^\circ\text{C} / m$ ）甚大於苯的 K_f 值（ $5.1^\circ\text{C} / m$ ），微量雜質，甚至於溶在其中的空氣都會對環己烷的熔點產生較大的影響，實驗上要特別注意。

環己烷的 K_f 值為什麼這麼大呢？由化學熱力學的觀點來看

$$K_f = \frac{M_1 R T_f^2}{1000 \Delta H_{fus}}$$

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} \quad \Delta S_{fus} : \text{熔解熵}$$

則

$$K_f = \frac{M_1 RT_f}{1000 \Delta S_f}$$

對環己烷和苯來說，它們的分子量（ M_1 ）相差不遠，熔點（ T_f ）也相當靠近，最大的差異就是熔解熱（ ΔH_{fus} ），或者說是熔解熵（ ΔS_{fus} ）了。如果有興趣，我們還可以用已知分子量的溶質，以凝固點下降法測定溶劑的 K_f ，再由 K_f 值計算溶劑的 ΔH_{fus} 及 ΔS_{fus} 呢！

由上所述，可知苯的毒性比環己烷大。凝固點二者相若，作為溶劑的性質也相近，都是低極性有機化合物的良好溶劑。環己烷凝固點下降常數 K_f 值約為苯的4倍，欲得到相同的 ΔT_f ，濃度可以降低為苯的 $\frac{1}{4}$ ，更近於稀薄溶液的要求。據文獻⁽⁴⁾記載，以環己烷為溶劑時，基於易溶、不貴、分子量測定正確性在5%以內（學生實驗最低要求）三項原則，學生實驗可採用的溶質有：萘，1,2,4,5-四甲苯，對-二甲氧苯，對-二氯苯，聯苯、2,6-二甲萘，六甲苯（hexamethylbenzene），對-二乙氧苯，2-乙氧萘，4-溴氯苯（4-bromochlorobenzene），對-二溴苯等。書於此以供參考。

參考資料

1. Mahan : University Chemistry. 3rd. ed. Chapter 8.
2. The Merck Index 10th Ed.
3. 工業化學品安全手冊，陳健民譯，徐氏基金會，1978.
4. A.D. Jordan and A.H. Kalantar, Education in Chemistry, 173 (1986).
5. 高中化學實驗手冊，第一冊，實驗八。