

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验：基础化学实验Ⅱ / 兰州大学化学化工学院编著. — 兰州：兰州大学出版社，2004.8

ISBN 7-311-02458-7

I. 大... II. 兰... III. 化学实验—高等学校—教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082459 号

大学化学实验——基础化学实验Ⅱ

兰州大学化学化工学院 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话：8912613 邮编：730000

E-mail: press@onbook.com.cn

http://www.onbook.com.cn

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州新华印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16

印张：24.5

2004 年 8 月第 1 版

2004 年 8 月第 1 次印刷

字数：560 千字

印数：1—1000 册

ISBN7-311-02458-7/O·179 全套定价：100.00 元

前 言

化学是一门实验科学，化学中的规则定律、理论学说都源于实验，同时又为实验所检验。虽然近几十年化学的发展，其理论起了十分重要的作用，但还是可以说，没有实验就没有化学。因此，化学实验在培养未来化学工作者的大学本科教育中，占有特别重要的地位。

化学实验课按无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、专业方向与理论课相匹配依次单独开设，在历史上对化学学科和教育的发展起过重要作用。但随着知识快速更新，科学技术交叉发展，实验和理论可能发展到并重地位，以验证化学原理和训练单科实验技能为主的旧的化学实验体系与内容已不适宜形势，必须进行改革，应当建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。

1985年以来，兰州大学化学系作为参加和负责单位之一，先后参加了由浙江大学、北京大学、南京大学、清华大学等十所高校承担的“大学基础化学实验课程系统改革的研究与实践”的教学改革课题。十多年来，我们经过小改、中改模式，在不断总结成功经验和改进不足的基础上，于1998年又提出了将大学化学实验教学转为“体系重组、增新减旧、融会贯通、综合提高、资源共享”大改模式的改革思路，将原在二级学科单独设置的实验课全部合并重组为基础化学实验I、基础化学实验II和综合化学实验三门课。同时提出了在此三门实验课的框架内，增设一个穿插性的开放、创新教学实验室。基础化学实验I开设基础性强的实验，一个或几个教学班可同时使用同类实验装置，如无机、有机、分析在内的化学实验基本操作技能训练，各类化合物的合成及初步表征，经典的化学分析技术训练和小型综合开放实验，在一、二学年开设。基础化学实验II因所需仪器设备有限，一个教学班也不能同时进行，而需引进大循环排课模式的实验，如物化、仪器分析、高分子、化工、生化等，在三学年开设。综合化学实验开设涉及化学各学科，即将化学作为一级学科来开设实验，融综合性、设计性、先进性于一体的实验，四学年开设。开放、创新教学实验室的开放实验环节主要面对那些学有余力、对化学实验兴趣浓厚的学生，由学生在现有的基础化学实验内容范围内自选项目、自约实验时间，在计划学时以外的时间开设；创新实验环节则偏重于对化学科学极具探索精神、创新动力萌发较早的学生，其中包括基地班的学生，适当利用计划学时并结合计划外的时间开设，实验项目以自主探索性、研究性为主，对二年级以上学生开设。开设实验课的这种开设层次与化学理论课的学习进度能较好地吻合，也符合学生学习实验知识和技能的教学规律。为适应上述实验教学的改革，编写了本教材。

本教材共分五册：《大学化学实验——基本知识与技术》、《大学化学实验——基础化学实验 I》、《大学化学实验——基础化学实验 II》、《大学化学实验——综合化学实验》和《大学化学实验——附录》。

《大学化学实验——基础化学实验 II》分为五章，第一章为物理化学实验，第二章为仪器分析实验，第三章为化工原理实验，第四章为生物化学实验及高分子合成，第五章为计算机化学实验。物理化学实验部分包括化学热力学、电化学、动力学、表面及胶体化学和结构化学与物性测定；仪器分析部分包括原子光谱分析法、分子光谱分析法、核磁共振分析法、质谱分析法、X-射线分析法、电化学分析法、分离与分析技术等；化工原理实验部分包括流体力学实验、传热实验、传导实验、反应工程实验；高分子合成部分包括几种常见的高分子化合物的合成；计算机化学实验部分包括分子模型软件 Hyperchem 及线性拟合实验。

基础化学实验 II 是按照教育部化学与化工教学指导委员会所制定的相关专业教学基本内容文件编写的。在“淡化二级学科专业概念、强化一级学科实验基础”的改革理念下，力争保证“基本教学内容”中规定的相关实验质量。同时考虑到我院化学专业办学历史较早、在国内外有一定影响、目前已发展成为理工兼容并存格局的现状，在更高标准上适当增加了一些与新理论、新仪器、新技术有关的前瞻性、应用型、理工通用性实验；在教材的编写上，既考虑与目前理论教材的衔接，又考虑本套教材的相对独立性；既考虑本套教材的系统性，又考虑各册的特殊性。克服了以前部分内容在不同实验课（如物化实验、化工实验、仪器分析实验、计算机化学实验等）中零散、重复的弊端，使之更加系统、规范和有条理，更有利于学生全面掌握理解、融会贯通、灵活应用及学生素质的全面培养。

参与《基础化学实验 II》编写的教师有朱超、何疆、王春明、常希俊、刘惠涛、张原、黄永忠、宁悦、丁生龙、屈学敏、陈兴国、张海霞、陈阳、王守玉、阎肖华、常彦龙、曹小平、刘兴好、刘满仓、贾学庆等，由何疆统稿，吴集贵教授审订。王春明、唐宁、吴集贵教授前期提出了与本教材有关的整体编写思路。

限于编审者学术水平和经验，书中难免存在错误与不妥之处，惠请有关专家和读者批评指正。

编 者

2004年5月

目 录

第一章 物理化学实验	(1)
第一节 化学热力学	(1)
实验1.1.1 恒温装置	(1)
实验1.1.2 中和热测定	
选做设计性实验—弱酸弱碱电离热的测定	(5)
实验1.1.3 燃烧热的测定	(13)
实验1.1.4 溶解度的测定	(17)
实验1.1.5 差热分析	(20)
实验1.1.6 液体饱和蒸气压的测定	(26)
实验1.1.7 凝固点降低法测摩尔质量	(31)
实验1.1.8 分解反应平衡常数的测定	(37)
实验1.1.9 偏摩尔体积的测定	(42)
实验1.1.10 分配系数及平衡常数测定	(46)
实验1.1.11 无限稀活度系数的测定	(49)
实验1.1.12 双液系气—液平衡相图	(55)
实验1.1.13 合金相图	(59)
实验1.1.14 DTA法绘制二元体系固液平衡相图	(65)
实验1.1.15 二元体系的相互溶解度	(68)
实验1.1.16 三元体系的相互溶解度	(70)
第二节 电化学	(73)
实验1.2.1 交流电桥法测电解质溶液的电导	(74)
实验1.2.2 原电池电动势的测定	(80)
实验1.2.3 原电池势力学	(85)
实验1.2.4 电动势法测活度系数	(87)
实验1.2.5 镍在硫酸溶液中的钝化	(92)
第三节 动力学	(96)
实验1.3.1 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 I^- 反应动力学(碘钟反应)	(96)
实验1.3.2 蔗糖转化反应	
选做设计性实验—旋光法测定蔗糖转化反应的动力学数据 ...	(101)

实验1.3.3 乙酸乙酯皂化反应	(106)
实验1.3.4 丙酮碘化反应动力学(设计实验)	(110)
实验1.3.5 酵母酶催化反应 K_M 和 r_{om} 测定	(114)
第四节 表面及胶体化学	(117)
实验1.4.1 溶胶的制备和性质	(117)
实验1.4.2 胶体体系电性质的研究—电泳	(121)
实验1.4.3 最大气泡压力法测定溶液表面张力	(124)
实验1.4.4 乳状液	(128)
实验1.4.5 气相色谱法测定固体表面的吸附热	(131)
实验1.4.6 表面活性剂临界胶束浓度(CMC)的测定	(136)
实验1.4.7 粘度法测定高聚物相对分子质量	(137)
第五节 实验化学与物性测定	(141)
实验1.5.1 摩尔折射度的测定	(141)
实验1.5.2 磁化率的测定	(144)
实验1.5.3 偶极矩的测定	(148)
实验1.5.4 粘度的测定	(152)
第二章 仪器分析	(156)
第一节 原子发射光谱分析法	(156)
实验2.1.1 矿物样品的发射光谱定性分析	(156)
实验2.1.2 泥沙样品的发射光谱半定量分析	(158)
实验2.1.3 感光板乳剂特性曲线的制作和应用	(160)
实验2.1.4 电感耦合等离子体原子发射光谱测定钢样中的Mn、Ni、Cu杂质元素	(163)
实验2.1.5 ICP—AES测定矿样中Cr、V、Ti等痕量元素	(165)
第二节 原子吸收与原子荧光光谱分析法	(166)
实验2.2.1 原子吸收光谱分析法测量条件的选择	(166)
实验2.2.2 火焰光度法测定在然水中钙、镁	(168)
实验2.2.3 火焰原子吸收光谱法测定人发中的锌	(171)
实验2.2.4 石墨炉原子吸收光谱法测定汽油中微量铅	(173)
实验2.2.5 石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中的微量铜	(176)
实验2.2.6 原子荧光光谱法测定血清中的镁	(177)
实验2.2.7 冷原子荧光法测定废水中痕量汞	(179)
实验2.2.8 双道原子荧光光度计测定水中的砷、硒	(180)

实验2.2.9 氢化物—原子荧光法光谱法测定铁矿中砷、锑	(182)
第三节 紫外—可见分光光度法	(184)
实验2.3.1 有机化合物的吸收光谱及溶剂效应	(184)
实验2.3.2 紫外吸收法测定苯甲酸、山梨酸和未知物	(187)
实验2.3.3 三氯苯酚存在时苯酚含量的紫外分光光度法测定	(188)
实验2.3.4 双波长分光光度法测定间苯二甲酸中的对苯二甲酸	(190)
实验2.3.5 双波长分光光度法同时测定锰和镍	(193)
实验2.3.6 邻-羟基苯甲酸甲酯水解反应的动力学测定	(195)
第四节 红外光谱法	(199)
实验2.4.1 红外光谱法测定未知化合物的主要结构	(199)
实验2.4.2 间、对二甲苯的红外吸收光谱定量分析	(201)
实验2.4.3 用红外光谱法测定包装薄膜中醋酸乙烯的含量	(204)
第五节 核磁共振波谱法	(206)
实验2.5.1 用 ^1H -NMR鉴定化合物中典型的氢质子	(206)
实验2.5.2 核磁共振法测定有机化合物分子结构	(207)
实验2.5.3 核磁共振波谱法研究乙酰丙酮的互变异构现象	(210)
第六节 质谱法	(212)
实验2.6.1 质谱法测定同位素组成及有机物的结构	(212)
实验2.6.2 色谱_质谱联用法分离和鉴定川桂皮化学组成	(215)
第七节 分子发光分析法	(219)
实验2.7.1 荧光分光光度法测定维生素C的含量	(219)
实验2.7.2 荧光分析法测定血清中的镁	(222)
实验2.7.3 同步荧光法同时测定荧光黄、罗丹明6G和罗丹明B	(223)
实验2.7.4 荧光分析法测定邻-羟基苯甲酸和间-羟基苯甲酸混合物二组 分的含量	(225)
实验2.7.5 奎宁的荧光特性和含量测定	(227)
实验2.7.6 痕量钴的化学发光法测定	(229)
实验2.7.7 化学发光法测定鞣革废液中的三价铬及六价铬	(231)
第八节 X射线分析法	(234)
实验2.8.1 X射线荧光光谱法测定炼钢炉渣中的镁、铝、硅、钛、磷	(234)
实验2.8.2 X射线荧光光谱法测定土壤中微量钒、钛	(235)
实验2.8.3 X射线荧光光谱法—定性分析	(237)
实验2.8.4 X射线衍射光谱法—多晶体物相分析	(239)

第九节 电化学分析法	(241)
2.9.1 直接电导法测定去离子水的纯度	(241)
2.9.2 电导滴定法在混合酸分析中的应用	(242)
2.9.3 工业废水中氟的离子选择性电极测定	(243)
2.9.4 酱油中氯离子的电位测定法测定	(245)
2.9.5 电重量分析法测定铜	(247)
2.9.6 库仑滴定法测定西药中抗坏血酸的含量	(248)
2.9.7 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的循环伏安法	(250)
2.9.8 $\text{Sb}(\text{III})$ 于银电极上的循环伏安法	(252)
2.9.9 对-氨基苯酚、苯酚的循环伏安法	(254)
2.9.10 单扫描示波极谱法测定矿石中的铜	(256)
2.9.11 铈于银电极上的欠电位沉积方波阳极溶出伏安法测定	(258)
第十节 分离及分析技术	(260)
实验2.10.1 正乙烷 正庚烷 正丁醇混合物的分离测定	(260)
实验2.10.2 环境水中苯系物(苯,甲苯,邻二甲苯,间二甲苯,对二甲苯,乙苯) 的分离及甲苯,对二甲苯的含量测定	(263)
实验2.10.3 中药秦艽中龙胆苦苷含量的测定	(264)
实验2.10.4 饮料中添加剂苯甲酸钠、山梨酸钾、糖精钠的测定	(265)
实验2.10.5 天然矿泉水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的测定	(268)
实验2.10.6 饮用水中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的测定	(270)
实验2.10.7 薄层色谱法定量普鲁卡因和硝基卡因	(271)
实验2.10.8 薄层色谱法定性测定碱金属和碱土金属的氯化物	(273)
实验2.10.9 毛细管电泳分离测定邻位卤代苯甲酸	(274)
实验2.10.10 毛细管电泳-激光诱导荧光分离检测氨基酸	(277)
实验2.10.11 流动注射分光光度法测定钢铁中铬的含量	(278)
实验2.10.12 微波流动注射快速测定药物中维生素C的含量	(281)
第三章 化学原理实验	(284)
第一节 流体力学实验	(284)
3.1.1 流动流体之机械能转换测定	(284)
3.1.2 流体流动阻力的测定	(288)
3.1.3 离心泵性能的测定	(292)
第二节 传热实验	(295)
3.2.1 换热器传热系数的测定	(295)

3.2.2 沸腾传热及无相变传热中对流传热系数的测定	(299)
第三节 传导实验	(303)
3.3.1 填料吸收塔吸收系数的测定	(303)
3.3.2 精馏塔的操作与塔效率的测定	(309)
3.3.3 板式塔流动特性实验	(312)
3.3.4 干燥曲线和干燥速率曲线的测定	(318)
3.3.5 液—液萃取塔的操作	(320)
第四节 反应工程实验	(325)
3.4.1 脉冲响应法测定非均相反应器的停留时间分布	(325)
3.4.2 脉冲法测定连续搅拌釜停留时间分布	(328)
3.4.3 固体流态化的流动特性实验	(333)
3.4.4 串联连续搅拌釜反应器转化率的测定	(339)
第四章 生物化学实验及高分子合	(343)
第一节 生物化学实验	(343)
实验4.1.1 血清蛋白醋酸纤维素薄膜电泳	(343)
实验4.1.2 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(349)
第二节 高分子合成	(353)
实验4.2.1 乙酸乙烯酯溶聚合及高分子官能团反应	(353)
实验4.2.2 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	(353)
实验4.2.3 环己内酰胺阴离子开环聚合—Mc尼龙-6的制备	(356)
实验4.2.4 ε -己内酰胺的开环聚合	(358)
第五章 计算机化学实验	(359)
实验5.1 分子模型软件Hyperchem的使用	(359)
实验5.2 线性拟合	(375)

第一章 物理化学实验

第一节 化学热力学

实验 1.1.1 恒温装置

实验目的

1. 了解恒温装置的构造及恒温原理,初步掌握其装配和调试的基本技术。
2. 熟练掌握恒温装置的调节方法,正确使用恒温装置控制一定的温度。
3. 绘制恒温装置的灵敏度曲线,计算恒温装置的灵敏度并分析恒温装置的恒温精度及各部件对恒温精度的影响。

实验原理

物质的许多物理性质和化学性质,如折光率、粘度、蒸气压、表面张力、化学反应速率常数等,都与温度有关。因此许多物理化学实验均须在恒温下进行。

利用物质相变温度的恒定性来控制温度,是恒温的重要方法之一。例如水和冰的混合物,各种蒸汽浴等等,都是非常简便而又常用的办法。但是温度的选择却受到一定的限制。

不同的恒温装置其恒温精度不同,因此要根据实验精度的要求和所需恒温的温度选择不同规格的恒温装置。

根据所恒定温度的不同,可以选取不同的工作物质:一般在 0°C 以上, 100°C 以下多采用水浴,为了避免水份的蒸发, 50°C 以上的恒温水浴常在水面上加一层液体石蜡油,超过 100°C 的恒温装置往往用液体石蜡、甘油或豆油代替水做恒温介质。至于更高温的恒温装置,则可使用沙浴、盐浴、金属浴或空气浴等做恒温介质。

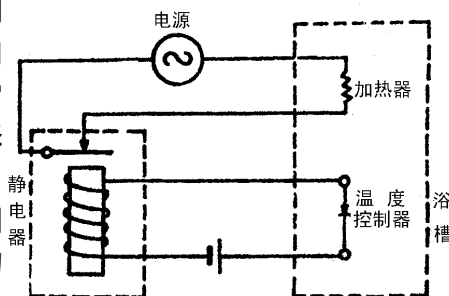


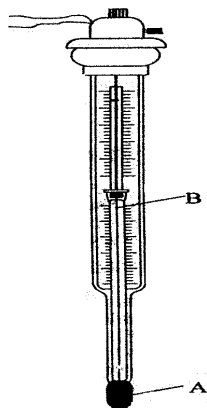
图 1 恒温装置示意图

恒温装置一般是由浴槽、温度控制器、继电器、加热器、搅拌器、温度计等部分组成。它的控温原理示于图 1,被恒温的系统放在浴槽中,当浴槽的温度低于恒定温度时,温度控制器即通过继电器的作用,使加热器加热,浴槽温度高于所恒定的温度时,即停止加热。因此,浴槽温度在一微小的区间内波动,而被恒温系统的温度也限制在相应的微小区间内波动。

现将恒温装置各部分的设备分别加以介绍:

1. 温度控制器 这是恒温装置的感觉中枢,是决定恒温精度的关键。温度控制器的种类很多。例如,可以利用热电偶的热电势、两种不同金属膨胀系数的不同、物质受热体积膨胀等不同性质来控制温度。实验室常用的温度控制器是由水银接点温度计和继电器来实现的,介绍如下:

(1) 水银接点温度计 (如图 2 所示) 其结构类似于一般的水银温度计,图中 A 为水银球, B 为金属丝,在控制器顶端放置一磁铁以调节金属丝的高低位置。当温度升高时, A 中的水银膨胀,使毛细管中的水银柱上升,与金属丝接触,温度控制器接通,继电器线圈通过电流,继电器工作,加热回路断开,停止加热。当温度降低时, A 中的水银收缩,水银与金属丝断开,继电器线圈中的电流断开,继电器上的弹簧片弹回,加热回路开始工作。



(2) 继电器 实验室中常用晶体管继电器达到控制温度的目的。

2. 加热器 实验室中常用的是电加热器。加热器加热功率大小的选择,视恒温装置的大小和所需恒定的温度的高低而定,恒温装置大或所需恒定的温度高,加热器的加热功率应选择大一些,反之应选择小一些。一般容量为 20 升、恒温在 25°C 的小型恒温装置,用 100W 的电灯泡做加热器,调节温度即可。加热器要求热惰性小、面积大。

图 2 水银接点温度计型温度控制器

3. 温度计 温度计是用来测量恒温装置温度的,应根据所需测量的精度选择温度计,普通恒温装置中常以一支 $1/10$ 刻度的温度计测量恒温温度,但是要测恒温装置的恒温精确度,则需要选择贝克曼温度计、 $1/100$ 温度计、热敏电阻温度计、精密温度温差测量仪等。

4. 搅拌器 搅拌器以电动机带动,搅拌电动机的大小和功率视恒温装置的大小而定。一般小型恒温装置用功率为 25W 或 40W 的搅拌电动机即可,要求电动机带调压变压器,可调节其搅拌速度。同时要求震动小、噪音低、长久连续转动而不过热。

5. 浴槽:一般情况下浴槽可用玻璃制作,便于观察恒温物质的变化情况。浴槽的大小和形状则视需要而定。利用上述设备装置恒温装置时,先将温度控制器浸入水中,再将两端用导线和继电器的两端连接并将加热器、搅拌器温度计等装好,装置时还应注意各个设备的布局,因为恒温装置恒温的精度要看控制器的灵敏度、搅拌器的性能、加热器的加热情况、继电器的优劣、水槽散热的快慢以及恒温装置中各个设备布局的妥善与否等因素而

定。如果各零件都很灵敏,但没有很好的布局,仍不能达到很好的恒温目的。在恒温装置中,加热器和搅拌器应放得较近,这样一有热量放出立刻能传到恒温装置的各部分,调节器要放在它们附近,不能放远,因为这一区域温度变化幅度最大,若放在远处则幅度小,会减弱调节器的作用。至于测量系统,不宜放在边缘。

除上述的一般恒温装置以外,实验室中常用一种超级恒温器(或叫万用恒温器)。其恒温的原理和构造与上述相同,只是它附有循环水泵,能将浴槽中恒温的水循环地流过待测体系。例如将恒温水送入阿贝折光仪的棱镜的夹层水套内,使样品恒温,而不必将整个仪器浸入浴槽。

为了对一个恒温装置的控温精度有所了解,在使用前应先测其灵敏度曲线(即温度随时间变化的曲线),曲线振幅的大小,即表示恒温装置的灵敏度。

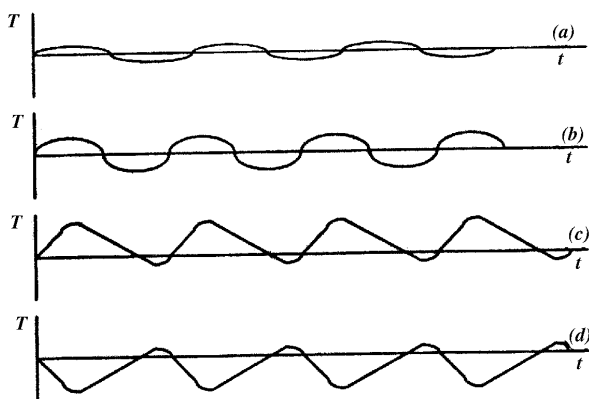


图3 灵敏度曲线的几种形式

控温性能良好的恒温装置的灵敏度曲线应有图3(a)的形式;(b)表示恒温装置的灵敏度稍差需要更换较灵敏的温度控制器;(c)则表示加热器的功率太大,需换用较小功率的加热器,而(d)则表示加热器功率太小,或浴槽散热太快。

装好恒温装置后,测出温度随时间变化的曲线,通过曲线选出最合适的温度控制器和加热器。

随着科学技术的发展,要求所控制的温度以及程序升温或降温的范围日益广泛,要求温度恒定的精度也高了。在通常温度下,使用如前面所说的断续式两位控制的恒温装置还是方便的。但由于加热器内电流只有通与断两种状态,所以电流大小无法自动调节。特别是被控对象环境的温差越大,控温精度就越差。目前控温的手段和控温所能达到的精度均有了新的进展。广泛采用比例——积分——微分(简称PID)调节器,再利用可控硅特性,使加热器电流能随被控对象与环境温差而引起的偏差信号的大小而作相应变化,从而提高了控温的精确度。

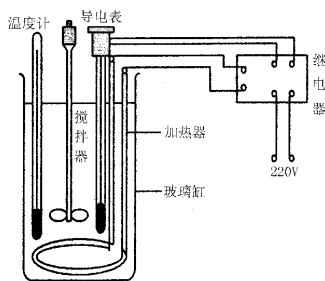


图 4 恒温装置组装简图

仪器与药品

玻璃缸 1 个,电动搅拌器 1 台,搅拌器控制器 1 个,继电器 1 个,导电表 1 只,水, (0~50℃) 1/10 刻度温度计 1 支,贝克曼温度计 1 支 (或热敏电阻温度计 1 支,精密温差测定仪一台),数字万用表 1 台,1000W 加热器 1 个,100W 加热器 1 个,铁架台 1 套。(包括双顶丝,万向夹)

实验步骤

1. 恒温装置控制温度的具体操作

恒温装置组装好后的简图如图 4,按图 4 所示接好线路,玻璃缸内装入水,开动搅拌器和继电器,开始加热。若水温已超过所需温度,设法冷却 (如通入蛇形冷凝管等)。如水温接近所需温度,可以调节导电表,转动表顶端的马蹄形磁铁,使铂丝与水银柱接触。若水温 (从温度计读出) 低于所需温度,顺时针转动磁铁。使铂丝与水银面断开,加热器开始工作,继电器的红灯亮。若温度已达到所需温度时红灯仍然亮着,要迅速按逆时针方向转动磁铁使铂丝和水银面接触,停止加热,绿色信号灯亮,红色信号灯熄灭。

温度调节好后,用磁铁上的小螺丝将磁铁固定,开始使用恒温装置以前要测定恒温装置的控温精度 (或灵敏度)。方法如下:

温度调好后,注意红灯亮后介质的最高温度是多少,用 $t_{\max}$ 表示,绿灯亮了以后,介质的最低温度是多少,用 $t_{\min}$ 表示。这两个数的差用 2 除得到恒温装置的精度的绝对值,用 t_F 表示。即:

$$t_F = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{2}$$

$\pm t_F$ 就是恒温装置的灵敏度。

2. 在恒温装置内选取五个点,其中一点靠近加热器,另一点远离加热器并靠近恒温装置边缘,其余三点在恒温装置的中间区域。用贝克曼温度计或热敏电阻温度计观察这些点的温度变化,记下温度变化的最大和最小值。

3. 在恒温装置中间区域的三个点中,选取灵敏度最差的一点,利用功率不同的加热

器 (1000W 电炉丝和 100W 灯泡), 测定恒温装置的灵敏度曲线。每隔 30 秒读取一次数值, 每条灵敏度曲线作 5~6 个峰即可。

4. 实验完毕后, 断开电源, 拆掉线路, 松开磁铁上的小螺丝, 断开导电表中的钢针。

数据处理及讨论

1. 图示恒温装置内各元件的布局, 并在图中指明所选五个点的位置。

2. 用表列出上述五个点的最高与最低温度, 若用热敏电阻温度计应换算成相应的摄氏温度, 求平均温度及最高最低温度差值, 求出恒温装置的灵敏度, 并对恒温装置的控温精度进行讨论。

3. 列出贝克曼温度计 (或热敏电阻温度计) 的读数与时间的数据表, 分别绘制不同功率加热器、不同温差、不同位置的灵敏度曲线, 并讨论加热器功率、温差、位置对恒温装置灵敏度的影响。

实验 1.1.2 中和热的测定

实验目的

1. 了解变温型量热计和恒温型量热计的基本原理。
2. 掌握变温型量热计的使用方法, 用电热补偿法测定 HCl 与 NaOH 反应的热效应。
3. 学习使用雷诺图解校正法。

实验原理

在指定温度下, 若浓度足够稀, 1 mol 强碱被强酸完全中和时所放出的热量, 称为该温度及浓度下的中和热, 单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (焦耳·摩尔⁻¹)。一般而言, 热效应的测定都是在量热计 (也称卡计) 中进行的。量热计的种类很多, 基本上可以归纳为两大类: 变温型量热计和恒温型量热计。

(1) 变温型量热计 (或称测温型量热计)

在测量热量的过程中, 量热计的温度发生变化, 而环境的温度保持恒定。如外套恒温型量热计, 绝热型量热计等。比较型的热导式量热计, 也属于变温型量热计。

(2) 恒温型量热计

这类量热计在测量热量的过程中, 不仅量热计环境的温度恒定, 而且量热计本身的温度也不发生变化。如冰—水量热计, 恒温槽以“冰—水”两相的平衡来维持 0°C , 量热计同样以“冰—水”两相平衡来维持 0°C , 产生的热效应使“冰—水”中某一相的量发生变化, 而温度保持不变, 热效应的大小可根据“冰—水”体系的体积变化来确定。

本实验采用变温型量热计, 它是一个用保温瓶做量热容器的量热计, 在保温瓶内放置塑料烧杯 (做反应器)、玻璃搅拌器、电加热器、测温元件 (是热敏电阻温度计)、样品管等, 如图 1 所示, 这是一个简单的绝热量热计, 从量热计的温度改变值, 可以算出应从量热计

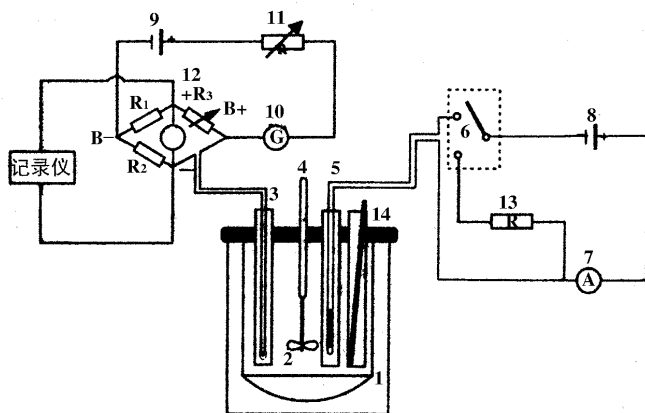


图 1 量热实验装置的简图

1. 杜瓦瓶 2. 塑料烧杯 3. 热敏电阻 4. 搅拌器 5. 加热电阻
6. 开关 7. 安培表 8. 9. 直流稳压电源 10. 毫安表
11. 可变电阻 12. 电桥 13. 辅助加热电阻 14. 样品管

中取出或加入多少热量,才能恢复到物质发生变化前的温度,这一热量(取出或加入的)就是在给定温度下,给定量的物质发生变化时的热效应。

本实验可以认为是在恒压下进行的,应用热力学第一定律的有关公式,可得:

$$Q_P = C_P \Delta T \quad (1)$$

在量热实验中为了获得 Q_P ,必须求得 C_P 和 ΔT ,显然,这里的 C_P 是量热容器中各种物质的热容(包括反应器、样品管、电加热器、搅拌器、测温元件及各反应物等各个部分)总和,称为卡计常数,用 K 表示, K 是一个难于计算的物理量,一般是在与待测热量接近相等的 ΔT 范围内,对量热系统引入一个已知热量 $Q_{\text{已知}}$,则:

$$Q_{\text{已知}} = K \Delta T' \quad (2)$$

可见,若求得 ΔT_1 ,即可算出 K 值。

如果使待测热效应 $Q_{\text{待}}$ 在同一量热计中实现,其温度改变值为 ΔT ,则:

$$Q_{\text{待}} = K \Delta T \quad (3)$$

将式 (2) 代入式 (3),得:

$$Q_{\text{待}} = \frac{Q_{\text{已知}} \Delta T}{\Delta T'} \quad (4)$$

这就是热效应测定的基本过程。由上述可知,要获得可靠的热效应数据,主要是要求测出准确的卡计常数 K 和测量量热过程中温度的改变值 ΔT 。

1. 量热计标定(能量标定)

所谓量热计的标定,就是求出卡计常数 K 的值。通常有两种方法可以求出 K 值,分别简述如下:

(i) 标准物质法,用一已知其标准热效应为 $Q_{\text{标}}$ 的反应,使其在量热计中进行,如果其温度改变为 $\Delta T_{\text{标}}$,则可由公式: $Q_{\text{标}} = K \Delta T_{\text{标}}$ 求出 K 值。

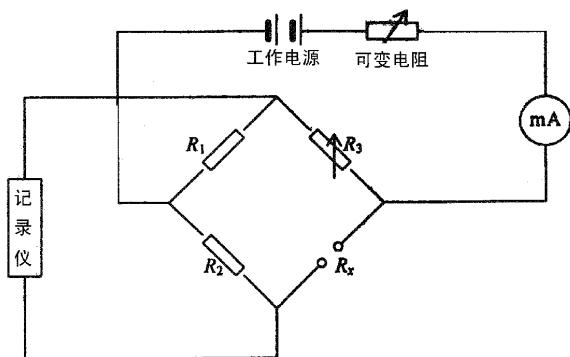


图2 直流电桥工作原理图

(2) 通电加热法,在已知电阻为 R_n (Ω) 的加热器中,通过一恒定电流 I (A),经过 t 秒钟后,温度改变值为 $\Delta T'$,根据焦耳定律,这时所产生的热量 $Q = I^2 R_n t$ (J),则由公式 (2) 可知:

$$K = \frac{I^2 R_n t}{\Delta T'} \quad (5)$$

再由式 (4),得:

$$Q_P = - \frac{I^2 R_n t \Delta T}{\Delta T'} \quad (6)$$

这是量热实验的基本公式。式中负号是因为在热化学中规定吸热为正,放热为负值。

2. 温度改变值的获得和校正

量热过程中,除对热效应必须指定温度外,不一定要确定温度的绝对值,但无论是第一步求卡计常数和第二步测定反应的热效应,都要通过测量温度,以确定量热计温度的改变值。在严格的测量过程中,应该使第一步的 $\Delta T'$ 和第二步工作中的 ΔT 尽可能落在同一温度区间内,其数值也应尽量接近。

本实验采用热敏电阻温度计测量实验过程中温度的改变值,其基本原理如图 2 所示。已知热敏电阻和温度的关系可用下式表示:

$$R_t = B e^{\frac{A}{T}} \quad (7)$$

式中 B 和 A 为与热敏电阻性质有关的参数,根据需要,可用标准物质的相变温度或用标准温度计进行标定。在温度范围很小的区间内,热敏电阻的阻值 R_t 与温度呈线性关系,即:

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t)$$

其中 R_0 为零摄氏度时的电阻, α 为温度系数, R_t 为温度 t ($^{\circ}\text{C}$) 时的电阻值。

通常用检流计或自动平衡记录仪为平衡指示器的直流电桥(惠斯顿电桥)来测量(见图 2),本实验采用后者。因为量热实验的温度变化值一般比较小,因此,反应前(物质变

化前)调节直流电桥,即固定 R_1 和 R_2 的比值。调节 R_3 ,使自动平衡记录仪的记录笔在零点附近,当物质发生变化时,体系的温度也发生相应的改变,热敏电阻的阻值 R_t 会发生改变(对于半导体型热敏电阻,温度升高, R_t 值减小),这时电桥偏离平衡,引起自动平衡记录仪记录笔发生偏移。当温度变化范围不大时,自动平衡记录仪记录笔偏移的距离 h (以厘米或毫米表示)与温度差 ΔT 成正比,即:

$$\Delta T = gh$$

其中比例常数 g 为换算因子 ($K \cdot mV$), 代入式 (6), 得:

$$Q_P = -\frac{I^2 R_n \operatorname{tgh}}{gh'} \quad (8)$$

$$Q_P = - \frac{I^2 R_n \operatorname{tgh} h}{gh'}$$

式(8)中 h 和 h' 分别为测定中和反应热效应及测定卡计常数时自动平衡记录仪记录笔偏移的距离。因为其它物理量是已知的, 所以由反应的热效应即可求得中和热:

$$\Delta H = Q_P \times \frac{1000}{NV} \quad (9)$$

式中 N 和 V 分别为 HCl 的浓度和体积。

由于热传导、蒸发、对流、辐射、体系与环境的温差所引起的热交换以及搅拌器运转时所引入的搅拌热等等对温度改变值测量的影响,因此对 ΔT 及 $\Delta T'$ 值必须进行校正。本实验采用雷诺图解校正法(一种经验方法)。其校正方法如下:

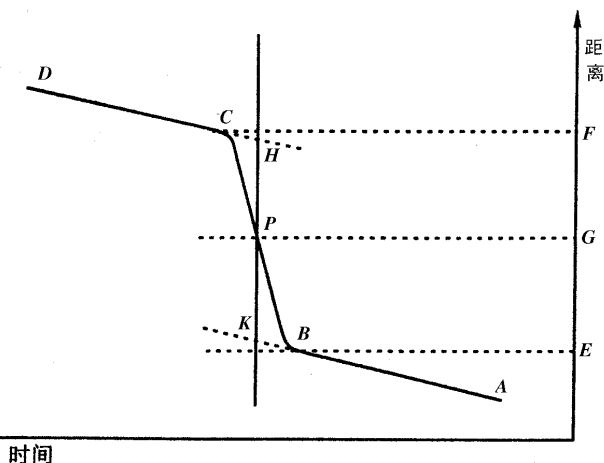


图 3 距离—时间校正示意图

1. 将实验所得到的距离——时间曲线

图(如图3)。联成 $ABPCD$ 曲线, B 点相当于热效应开始之点。 C 点相当于热效应终了之点, BC 称为主期, AB 称为前期, CD 称为后期。

2. 通过 B 和 C 两点分别作纵轴的垂线交 E 、 F 点。在 EF 的中点 G 作纵轴的垂线交 BC 于 P 点。

3. 通过 P 点作横轴的垂线交两主切线 (前期 AB 和后期 CD) 的延长线于 HK , 则 HK 即代表校正后的 h 值。同理可校正得到 h' 值。

仪器与药品

晶体管直流稳压电源 2 台,惠斯顿电桥 1 台,自动平衡记录仪 1 台,调压变压器 1 台 (0.5KVA),电动搅拌器 1 台,秒表 1 只,安培表 (多头) 1 个,电阻箱 1 只,辅助加热电阻 1 个,热敏电阻 1 个,加热电阻 1 支,杜瓦瓶 1 个,玻璃缸 1 个,塑料烧杯 2 个,样品管 2 个,玻璃棒 1 支,洗瓶 1 个,导线若干,由以上仪器组装量热实验装置 1 套 (见图 1),10mL 移液管 1 支,5mL 移液管 1 支 (公用),250mL 量筒 1 个,酒精灯 1 个 (公用),石蜡锅一个 (公用),吸耳球 1 个,蜡纸,封蜡,滤纸, $0.5000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液,略大于 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液,蒸馏水等。

实验步骤

1. 用量筒量取 235mL 蒸馏水注入塑料烧杯内,再用移液管吸取 10mLHCl 溶液注入此 235mL 蒸馏水中,放置 10min (为什么?)后,将烧杯放入量热计中。
2. 用蜡纸将样品管 (试管) 的底部用熔化的石蜡封好,并用移液管注入 5mL NaOH 溶液,插入量热计中,在试管中放入一洗净的玻璃棒。
3. 安装好搅拌器 (应保证转动灵活,高低适中),装好热敏电阻 (R_t) 及电加热器 (R_h)。按图 1 连接好线路 (注意此时所有电源开关及电键均应断开)。
4. 调节调压器,使搅拌马达以适中的转速转动 (由于电源电压不稳,需时刻注意控制变压器的电压,防止搅拌器转速突然变化)。
5. 将可变电阻箱的电阻值调至最大值,将直流稳压电源粗、细调旋钮按反时针方向调至最小。
6. 开启直流稳压电源开关,将电压调至 8V 左右。按下直流电桥的 B 键并锁住 (使用前请详细阅读仪器盖上的使用说明书),使电路接通,调节可变电阻箱,使毫安表的电流在 0.9mA 附近。
7. 开启自动平衡记录仪的电源开关,按下直流电桥的 G 键并锁住,将直流电桥比例臂放在 1 处,调节测量臂的电阻,使记录仪的记录笔距记录纸的左端约 2 厘米处,把记录仪的走纸速度放在每小时 $30\times 10\text{mm}$ 处,开启记录仪的走纸开关观察记录笔位置的变化,若记录笔绘出的线段与记录纸边平行,此为最理想状态 (为什么?),若记录笔绘出的线段偏向左端,可调节直流电桥测量臂的电阻,使记录笔再往右移动约 2cm。一般情况下,记录笔绘出的线段偏向右边 (为什么?),这时可不必再调节直流电桥测量臂的电阻。
8. 调节可变电阻箱,使毫安表的电流准确指示值为 0.9mA,并注意在整个实验过程中使工作电流保持不变。再调节直流电桥测量臂的电阻,使记录仪的记录笔在上述所需的位置上。
9. 把连接电加热器的直流稳压电源的粗、细调旋钮反时针方向旋至最小,将单刀双置开关 K 接通 K_1 ,开启直流稳压电源开关,用粗、细调旋钮尽量调节,使安培计的指示电流为 0.300 安培。断开 K 键接通 K_2 ,使电源通过辅助加热电阻放电,以保证电压稳定。若接通 K_1 时间过长、体系温度升高,记录笔右移,这时可调节直流电桥测量臂的电阻,使记录笔回到所需的位置上。

10. 观察记录笔绘出的线段,若线段平滑(基本笔直),约 10min 后(如图 4,绘出反应前期线段 AB ,约 5cm),用玻璃棒捅破样品管底部的蜡纸,使碱液立即、全部流入酸液中进行反应,这时记录笔应迅速向右偏离原线段,并绘出一曲线,当绘出的线段(主期)拐弯后,(相当于图 4 中的 C 点),再约过 10min(图 4 中反应后期 CD 线段,作为能量标定,即加热曲线的前期),将单刀双置开关 K 键转向 K_1 并同时启开秒表,记下安培计的电流读数,到 150 秒钟时,断开 K 键并停止秒表,准确记录通电的电流 I ,通电的时间 t 。让记录仪再继续记录 10min(即图 4 中的 MN 段)。关闭记录仪,把变压器回零,停止搅拌。

10. 画出图 4 距离—时间曲线图。

11. 拆下搅拌棒,洗净量热计中的各物品并用滤纸擦干,用蜡纸和封蜡重新将样品管的底封好。按前述方法,重复实验三至四次。

数据处理

1. 列表记录有关实验数据。

2. 在记录图上(如图 4)画上纵坐标和横坐标轴(注意原点在图的右边),即为记录笔偏移的距离—时间曲线图。如“按温度改变值的获得和校正”中所述的方法,求出 h 和 h' 值。

3. 由有关公式计算中和反应的热效应 Q_P 和中和热 ΔH_o 计算实验结果的平均值($\Delta \bar{H}$)及各次实验值与平均值的相对偏差。

实验说明

中和热的大小与实验温度及体系的浓度有关,中和热与温度的关系可用下式计算:

$$\Delta H = -57.1 \times 10^3 + 209(t - 25) \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

式中的 t 为实验时的摄氏温度。本实验为室温。

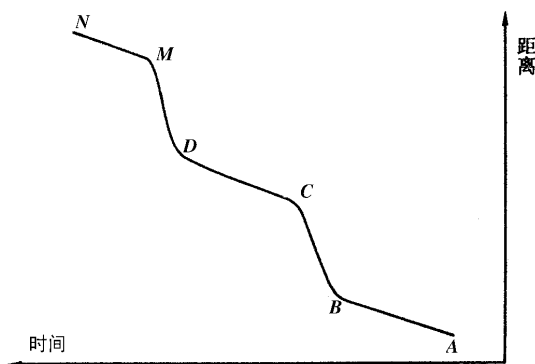


图 4 距离—时间曲线图

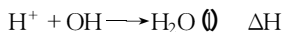
思考题

1. 为什么求卡计常数与测定反应的热效应时要求同在某一温度区间内进行? 而且 $\Delta T'$ 与 ΔT 的大小应尽量接近为好?

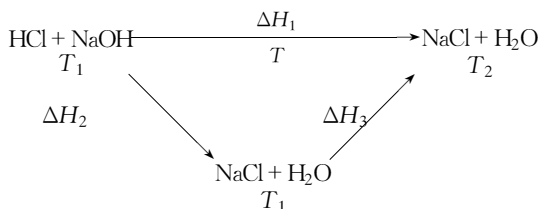
2. 直流电桥工作电流的大小 (本实验用 0.9mA) 对测量结果有什么影响?

3. 按以往的定义, 在一大气压下, 1g 水的温度从 14.5°C 升至 15.5°C 时所需的热量, 称为 $1\text{cal} = 4.184\text{J}$ 。估计实验过程中的 $\Delta T'$ 有多大? 根据估计结果, 讨论用直尺 (最小刻度为 1mm) 测量记录仪记录笔偏移的距离 h 和 h' 是否恰当。

4. 中和反应实质上是氢离子与氢氧根离子生成水的反应:



焓是状态函数, 化学反应的焓变只与反应的始终状态有关, 而与途径无关。中和反应可以用下面框图表示:



因为反应是在绝热卡计中恒压进行的, $\Delta H_1 = 0$, ΔH_2 是恒温 T_1 时的中和热, ΔH_3 为反应产物及量热计各部分在恒压下温度由 T_1 升至 T_2 时的焓变, 则:

$$\Delta H_3 = C_p (T_2 - T_1)$$

式中 C_p 为体系的总热容。

因为:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

故:

$$\Delta H_2 = -\Delta H_3 = -C_p (T_2 - T_1)$$

显然 ΔH_2 就是所要求的中和热 ΔH , C_p 就是卡计常数 K 。试问上述讨论是否正确?

选做设计性实验——弱酸弱碱电离热的测定

实验目的

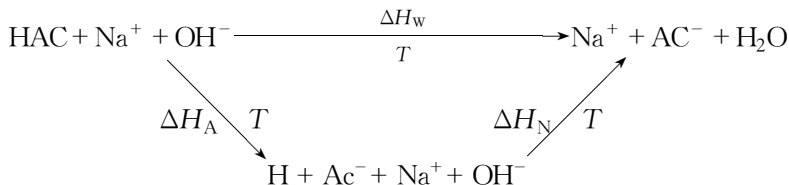
测定 HAc 和 NaOH 的反应热, 计算 HAc 的电离热 ΔH_A 。

实验原理

中和热的概念及测定原理上面已做详细介绍, 强酸强碱的中和反应, 实质上是氢离子和氢氧根离子生成水的反应。不同强酸和不同强碱的中和热 ΔH_N 都是相同的。但对于弱酸和强碱的中和反应, 由于弱酸只是部分电离, 在过量碱作用下, 电离反应才会与中和

反应基本同时完成。由于不同弱酸的电离常数不同,以及电离热不同,它们的中和热也是不同的。

以醋酸为例,由于常温下醋酸的电离常数比较小,在一般实验所用浓度 ($0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 下醋酸的电离度很小,可以忽略不计,故可认为醋酸与氢氧化钠的反应都是醋酸分子的中和反应,如下图所示,在恒温条件下,其中和反应的热效应为弱酸的中和热 ΔH_W 。



因为焓是状态函数,焓变 ΔH_W 只取决于始终状态,而与途径无关。因此在醋酸中和反应的始终态之间,设计在恒温条件下醋酸分子首先发生电离反应,然后氢离子与氢氧根离子反应生成水这样两步进行,第一步为醋酸的电离,电离热为 ΔH_A ,第二步为强酸强碱的中和反应,中和热为 ΔH_N 。故有:

$$\Delta H_W = \Delta H_A + \Delta H_N$$

$$\Delta H_A = \Delta H_W - \Delta H_N$$

由此可知,通过实验测定了强酸的中和热 ΔH_N 及弱酸的中和热 ΔH_W 后,就可计算出弱酸的电离热 ΔH_A 。

由此可知,通过实验测定了强酸的中和热 ΔH_N 及弱酸的中和热 ΔH_W 后,就可计算出弱酸的电离热 ΔH_A 。

仪器与药品

(由选做者列出)

实验步骤

(由选做者设计经指导教师认可后可进行实验)

数据处理

1. 列表记录有关数据。
2. 用雷诺图解校正法对测得的温度数据进行校正。
3. 计算 HAc 的 ΔH_A 。

思考题

1. 影响实验结果的主要因素有哪些?

实验 1.1.3 燃烧热的测定

实验目的

1. 明确燃烧热的含义,了解恒压热容与恒容热容的差别。
2. 了解氧弹式量热计的原理,掌握使用方法。
3. 用氧弹式量热计测定萘的燃烧热。
4. 学习使用雷诺图解法校正温度。

实验原理

量热法是热力学实验的一个基本方法,直接测定恒容过程的热 Q_V (即 ΔU) 或恒压过程的热 Q_P (即 ΔH) 中任意一个数据,便可以计算另一个数值。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

例如,本实验是在氧弹卡计(恒容)中测定恒容燃烧热,根据上述关系式,可以将测得的恒容燃烧热换算为恒压燃烧热。

热化学中定义,有机化合物完全燃烧(氧化)时的反应热称作燃烧热。“完全燃烧”的含义必须明确。譬如,碳(C)氧化成一氧化碳(CO)不能认为完全燃烧,而是应该氧化为 CO_2 (g) 才算完全燃烧,氢(H)必须氧化为液态的水 H_2O (l) 才算完全燃烧,S 变为 SO_2 (g),N 变为 N_2 (g),Cl 变为 HCl(水溶液)等(对燃烧的最终产物,有些书中可能指定的不同,因此在使用燃烧热的表值时应注意)另外,通过燃烧热的测定,可以求出化合物的生成热,键能,判别工业用燃料的质量等等。

测定燃烧热可以在恒容条件下,也可以在恒压条件下,而由热力学第一定律可知:恒容燃烧热 Q_V 等于内能变化 ΔU ,恒压燃烧热等于焓变化 ΔH ,因此两者有下面的关系式:

$$Q_P = Q_V + \Delta(RT) \quad (1)$$

其中 Δn 为反应前后反应物和生成物中气体的摩尔数之差; R 为气体常数; T 为反应时的绝对温度(K)。

测量热效应的仪器称作量热计(卡计)。量热计的种类很多,本实验用氧弹卡计测量燃烧热。图4为氧弹剖面图。测量基本原理是能量守恒定律,样品完全燃烧放出的能量促使卡计本身及其周围的介质(本实验用水)温度升高,测量介质燃烧前后温度的变化 ΔT ,就可以求出该样品的恒容燃烧热。其关系式如下:

$$-Q_V \frac{W}{M} = (W_{\text{水}} C_{\text{水}} + C_{\text{卡}}) \Delta T - 2.9L \quad (2)$$

其中 Q_V 为待测物的恒容燃烧热(J/g), W 为待测样品的重量(g), M 为待测样品的摩尔质量, $W_{\text{水}}$ 为水的质量, $C_{\text{水}}$ 为水的比热容(J/g·K), $C_{\text{卡}}$ 为卡计的水当量(J/K), L 为铁丝的长度(其燃烧值为 2.9 J/cm), ΔT 为测量介质燃烧前后温度的变化。

氧弹卡计的水当量 $C_{\text{卡}}$ 一般用纯净苯甲酸的燃烧热来标定。苯甲酸的恒容燃烧热

$$Q_V = -26460\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad (2)$$

为了保证样品完全燃烧,氧弹中必须充足高压氧气(或者其它氧化剂),因此要求氧弹密封,耐高压,耐腐蚀,同时粉末样品必须压成片状,以免充气时充散样品,使燃烧不完全而引进实验误差。完全燃烧是实验成功的第一步。第二步还必须使燃烧后放出的热量不散失,不与周围环境发生热交换,全部传递给卡计本身和其中盛放的水,促使卡计和水的温度升高。为了减少卡计与环境的热交换。卡计放在一恒温的套壳中,故称环境恒温卡计。为了减少热辐射和空气对流,卡计壁须高度抛光,卡计和套壳中间有一层挡屏,以减少空气的对流。尽管如此,热漏还是无法完全避免,因此燃烧前后温度变化测量值必须经过雷诺作图法校正,其校正的方法如下:取适量待测物质,使其燃烧后水温升高 $1.5 \sim 2.0^{\circ}\text{C}$ 。预先调节水温低于室温 $0.5 \sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 。然后将燃烧前后历次观察的水温对时间作图,联成 FHIDG 折线(图 1,图 2),图中 H 相当于开始燃烧点, D 为观察到最高的温度读数点,作相当于室温(贝克曼温度计所对应的室温)平行线 JI 交折线于 I ,过 I 点作 ab 垂线,然后将 FH 线和 GD 线外延交 ab 于 A 、 C 两点, A 点与 C 点所表示的温度差即为要求温度升高值 ΔT 。图中 AA' 为开始燃烧到温度上升至室温这段时间 Δt_1 内,由环境辐射进来和搅拌引进的能量而造成卡计温度的升高,必须扣除。 CC' 为温度由室温升高到最高点 D 这段时间 Δt_2 内,卡计向环境辐射出能量而造成卡计温度的降低,因此需要添加上。由此可见, AC 两点的温度差是较客观地表示了由于样品燃烧促使卡计温度升高的数值。

有时卡计的绝热情况良好,热漏小,而搅拌器功率大,不断稍微引进能量使得燃烧后的最高点不出现(如图 2)。这种情况 ΔT 仍然可以按照同法校正。

最后为了正确测定燃烧热,必须正确测量温度。

本实验用测温探头和数字式精密温差测量仪来测量温度,也可以用贝克曼温度计来测量温度,其工作原理和使用方法参阅(大学化学实验—基本知识与技术第四章)。

仪器与药品

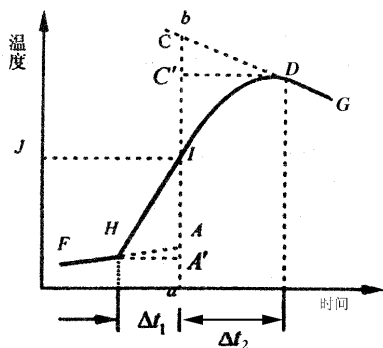


图 1 绝热较差时的雷诺校正图

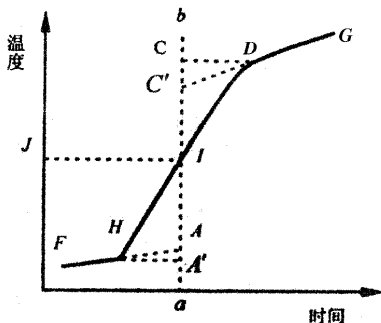


图 2 绝热较好时的雷诺校正图

HR-15 型氧弹卡计 1 套,立式充氧器 1 台,氧气表 1 只,数字式精密温差测量仪 1 台,放

气帽 1 只,氧气钢瓶 1 只,测温探头 1 支,数显控制箱 1 台,台秤 1 台,分析天平 1 台,0~100℃ 温度计 1 支,压片机 1 套,万用电表 1 只,秒表 1 只,燃烧丝,研钵 1 个,1000mL 量筒 1 只,电吹风 1 个,直尺 1 把,小号板手 1 个,毛巾 1 条,苯甲酸(分析纯,燃烧热专用),萘(分析纯)。

实验步骤

一、量热计热容量的测定。

1. 样品压片

用研钵将苯甲酸研细,在 100–105℃ 烘 3–4h,冷却至室温,放入称量瓶中,置于盛有浓硫酸的干燥器中干燥,直到每克的重量变化不大于 0.0005g 时为止。用台秤称取约 1g 的苯甲酸(切不可超过 1.1g)、用分析天平准确称量长度为 15cm 的燃烧丝。按照图 3a,将铁丝穿在模子的底板内,然后将模子底装进模子中,并从上面倒入已称好的苯甲酸样品。将模子装在压片机上,下面填以托板慢慢旋紧压片机的螺丝(见图 3b),直到压紧样品为止(压的太过分会压断铁丝,以致造成样品点火不能燃烧起来)。抽去模子底下的托板,再继续向下压,则样品模底一起脱落。压好的样品形状如图 3c 所示,将此样品在分析天平上准确称量后即可供燃烧用。

2. 充氧气

在氧弹中加入 1mL 水。

将样品放入燃烧杯中,样品片上的燃烧丝分别紧绕在氧弹两根电极上,燃烧丝不可与燃烧杯接触(见图 4)。打开氧弹进气口,旋紧氧弹盖。用万用电表检查电极是否通路。若通路,则旋紧出气口后就可以充氧。充氧气方法如下:

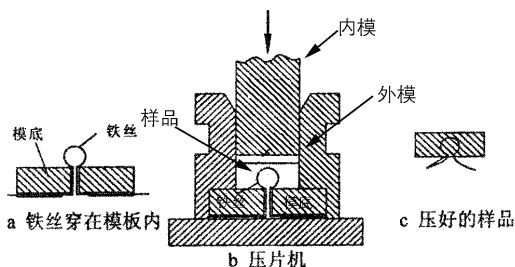


图 3 压片示意图

将氧弹立放在立式充氧器底板上,将铜管的自由端接在减压阀上,将氧弹进气嘴对准充氧器的出气嘴,手持操纵柄,轻轻往下压,30 秒钟即可充满氧弹,压力达到实验要求 2MPa。放掉氧气表中余气,使充氧器和氧气表恢复原状,并将氧弹的进气口旋紧,充气后再次检查是否通路或漏气。

3. 燃烧和测量温度

先称量盛水桶的空重,记录其重量,然后用量筒准确量取已被调节到低于室温 0.5–1.0℃ 的自来水 3000mL,倒入桶内再称重,记录其总重量。如以量体积代替称重,必须按不同温度时的比重加以校正(应事先作出校正曲线)。将充好氧气的氧弹再用万用表检查,若通路则将氧弹放入盛水桶内(见图 5),水面应盖过氧弹,电极应保持干燥,氧弹放入水中如有气泡逸出说明氧弹漏气,要找出原因直到不漏气。装好搅拌马达,盖好盖子,将已调节好的温差测量仪测温探头或贝克曼温度计插入水中,氧弹两电极用电线连接在点

火变压器上。接着开动搅拌马达,待温度稳定上升后,每隔 1min 读取温度一次,这样继续 10 分钟,然后按下变压器上电键通电点火,若变压器上指示灯亮后熄掉,温度迅速上升,则表示氧弹内样品已燃烧,可以停止按电键。若指示灯亮后不熄,表示铁丝没有烧断,应立即加大电流引发燃烧。若指示灯根本不动或者虽加大电流也不熄灭,而且温度也不见迅速上升,则须打开氧弹检查原因。自按下电键后,读数改为每隔 0.5min 一次。约 1min 内温度迅速上升,当温度升到最高点以后,读数仍改为 1min 一次,共继续 10min 方可停止实验。

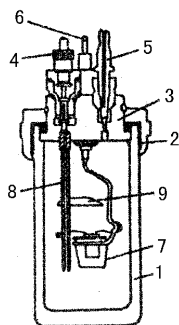


图 4 氧弹构造

1. 弹体 2. 弹盖 3. 螺帽 4. 进气孔;
5. 排气孔 6. 电极 7. 燃烧杯;
8. 电极(进气管) 9. 火焰隔板

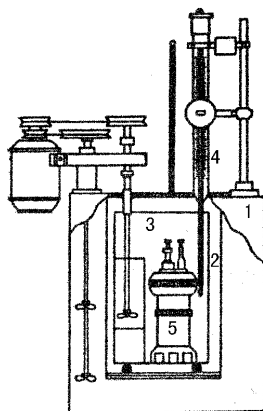


图 5 氧弹式量热计

1. 恒温夹套 2. 空气隔热层 3. 水桶;
4. 贝克曼温度计 5. 氧弹

实验停止后,小心取下温度计,拿出氧弹,打开氧弹出气口,放出余气。放气方法如下:

放气时只需将放气帽套入氧弹进气嘴,轻轻下压放气帽,即可放气。能在放气帽的出气嘴上套一根医用胶管更好。

最后旋出氧弹盖,检查样品燃烧的结果,若氧弹中没有燃烧的残渣,表示燃烧完全。若氧弹中有许多黑色的残渣,表示燃烧不完全,实验失败。燃烧后剩下的铁丝长度必须用直尺测量,把数据记录下来。最后倒去自来水,用毛巾擦干盛水桶待下次实验用。

二、测量萘的燃烧热

1. 称取 0.6 克左右萘。
2. 同法进行上述实验操作一次。

数据处理

1. 用图解法求出苯甲酸、萘燃烧引起卡计温度变化的差值 ΔT_1 、 ΔT_2 。

2. 根据 (2) 式计算量热卡计的 C_F 。
3. 根据 (2) 式计算萘的恒容燃烧热。
4. 根据公式 (1), 由 Q_V 计算萘的恒压燃烧热 Q_P 。

思考题

1. 样品为什么要压成片状? 为什么加入水的温度要比环境温度低 $0.5 \sim 1$ 度?
2. 实验测量得到的温度差值为何要经过雷诺作图法的校正? 还有那些误差来源会影响测量结果?
3. 如何用萘的燃烧热数据来计算萘的标准生成热?

实验 1.1.4 溶解度的测定

实验目的

1. 测定萘在环己烷、甲苯、三氯甲烷中的溶解度。
2. 求萘在其饱和溶液中的微分溶解热, 讨论体系的理想性质。

实验原理

根据理想溶液的定义:

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^\oplus(T, P^\ominus) + RT \ln \chi \quad (1)$$

当固体溶质与溶液达成平衡时有:

$$\mu_B^*(S) = \mu_B(l)$$

则 (1) 式可写成:

$$\begin{aligned} \mu_B^*(T, P) &= \mu_B^l(T, P) \\ &= \mu_B^\oplus(T, P^\ominus) + RT \ln \chi \end{aligned} \quad (2)$$

或:

$$\begin{aligned} RT \ln \chi_B &= \mu_B^*(T, P) - \mu_B^\oplus(T, P^\ominus) \\ &\approx \mu_B^*(T, P^\ominus) - \mu_B^\oplus(T, P^\ominus) \\ &= G_m^\oplus(B, s) - G_{B,m}^\oplus(l) \\ &= \Delta_{\text{fus}} G_m^\oplus(B) \end{aligned} \quad (3)$$

式中 $\Delta_{\text{fus}} G_m^\oplus(B)$ 为溶质 B 在熔点 T 时的标准吉布斯函数变化。根据 Gibbs-Helm-holss 公式:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right] = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

微分 (2) 式, 得:

$$\frac{\partial \ln \chi_B}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(B)}{RT^2} \quad (3)$$

式中 $\Delta_{\text{fus}} H_m(B)$ 为纯溶质在其熔点 T_0 时的摩尔熔化热。若温度改变不大, $\Delta_{\text{fus}} H_m$

(B) 可看成与温度无关, 积分 (3) 式, 得:

$$\ln \chi_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_0(B)}{RT} + C \quad (4)$$

C 是积分常数, 或:

$$\ln \chi_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(B) (T - T_0)}{RT_0 T} \quad (5)$$

式中 χ_B (物质的量分数或摩尔分数) 为在 T 温度下的固体溶解度。

对非理想体系:

$$\frac{\partial \ln \chi_B \gamma_B}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(B)}{RT^2} \quad (6)$$

式中 γ_B 为溶质的活度系数, 一般来说, 活度系数与温度和浓度有关, (6) 式写成:

$$\frac{\partial \ln \chi_B}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial T} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(B)}{RT^2}$$

根据相律, 在压力不变情况下, 只有一个自由度, 可选 χ_B 或 T ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \chi_B}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln \chi_B} \frac{d \ln \chi_B}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(B)}{RT^2} \\ \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln \chi_B}\right) \frac{d \ln \chi_B}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(B)}{RT^2} \end{aligned}$$

定义:

$$\frac{d \ln \chi_B}{dT} = \frac{\Delta_{D,S} H_m(B)}{RT^2}$$

式中 $\Delta_{D,S} H_m(B)$ 称为饱和点下溶质的微分溶解热, 其物理意义为向大量的饱和溶液中 (其浓度为 χ_B), 溶入 1 mol 溶质, 而又不改变溶液的浓度时所吸收的热量。

由此得到 $\Delta_{D,S} H_m(B)$ 和 $\Delta_{\text{fus}} H_m(B)$ 的关系:

$$\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln \chi_B}\right) \Delta_{D,S} H_m(B) = \Delta_{\text{fus}} H_m(B) \quad (9)$$

可以看出, 若体系是理想的, 或溶质的活度系数在饱和浓度附近 x_B 随的变化很小时,

式 (7) 就变成式 (3), 即饱和点下溶质的微分溶解热就是摩尔熔化热。因此, 作 $\ln \chi_B$ 对 $\frac{1}{T}$ 图, 得一直线, 由直线的斜率可求饱和点 T 时, 溶质的微分溶解热。

测得某一固体溶质在不同溶剂中的微分溶解热与固体摩尔熔化热比较, 可以讨论所研究体系的理想与否。

本实验用热敏电阻温度计测定温度, 热敏电阻阻值和温度的关系用下式表示:

$$R = Be^{\frac{A}{T}}$$

取对数: $\ln R = \ln B + \frac{A}{T}$

式中 B 和 A 为热敏电阻的特性参数, 可用标准物质的相变点求得或用标准温度计在实验温度范围内对热敏电阻进行校正而确定。

仪器与药品

大试管 1 只,中试管 1 只,200mL 烧杯 1 个,300mL 烧杯 1 个,热敏电阻温度计 1 支,0~100℃ 温度计 2 支,数字万用表 1 台,电磁搅拌器 1 台,磁子 1 个,1mL 移液管 1 支,5mL 移液管 1 支,称量瓶 1 只,培养皿 1 个,吸耳球 1 个,台秤 1 台,分析天平 1 台,加热电炉 1 个,水浴锅 1 个,萘,环己烷,甲苯,三氯甲烷等。

实验步骤

实验方法一

1. 在天平上准确称取 12.5g 萘 (准确至 10mg),放入干燥的试管中,同时加入 25mL 甲苯 (记下温度),放入一小磁子,插入热敏电阻温度计,在温水浴上加温使固体溶解,待完全溶解后,取出试管,擦干,放在电磁搅拌器上,开启电源,使磁子转动,让溶液缓慢冷却。将热敏电阻的引线接入数字万用表电源输入线,开启电源,选择电阻档,每隔半 0.5min 记录一次电阻值,至电阻值升至最高点后开始下降,再记录 5min 后,停止记录。

2. 于上述试管中,再加入 1~1.3g 萘,重复 1 的操作,记录电阻随时间变化曲线。再加入 1~1.3g 萘,重复操作六至七次。

3. 在另一干净试管中,称取 5g 萘并加入 25mL 环己烷,按 1、2 所述方法进行实验六至七次。

4. 注意实验完毕后将溶液倒入回收瓶中,将磁子放回电磁搅拌器上,洗净仪器。

实验方法二

1. 在天平上准确称取 2g 萘 (准确至 10mg),放入干燥的试管中,同时加入 5mL 环己烷, (记下温度),放入一小磁子,插入温度计在温水浴上加温使固体溶解,待完全溶解后,取出试管,擦干,放在电磁搅拌器上,开启电源,使磁子转动,让溶液缓慢冷却待达固液平衡时,读取温度值,重复测定两次。

2. 然后再加入 1mL 环己烷,同上操作,共加 5 次。

3. 实验完毕后将溶液倒入回收瓶中,将磁子放回电磁搅拌器上,洗净仪器。

数据处理

1. 根据实验结果作电阻对时间曲线图,用外推法求出电阻值并计算对应的温度。

2. 将实验结果列成表格,用作图法和计算机处理,求出饱和点下溶质的微分溶解热。

附录

已知萘的熔点为 353.5K,摩尔熔化热为 18.8KJ·mol⁻¹。

甲苯的密度为：

$$\rho_1 = 0.88525 - 9.097 \times 10^{-4} t^{\circ}\text{C} \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

环己烷的密度为：

$$\rho_1 = 0.7970 - 9.236 \times 10^{-4} t^{\circ}\text{C} \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

思考题

1. 为什么要用作图法外推求体系析出晶体时的温度?按照溶解度的定义,如何测定溶解度?
2. 本实验的设计思想是溶液析出晶体的温度,也是溶液达到饱和时的温度,溶液的配制浓度就是溶液的溶解度,这种认识是否合理。
3. 在凝固点降低法测定摩尔质量实验中,萘、环己烷是作为理想体系处理的,与本实验结果有无矛盾?为什么?

实验 1.1.5 差热分析

实验目的

1. 用差热分析仪对草酸钙进行差热分析,并定性解释所得的差热图。
2. 掌握差热分析原理,了解定性处理的基本方法。
3. 了解差热分析仪的构造,学会操作技术。

实验原理

一、概述

差热分析 (略称 DTA) 是一种热分析法。可用于鉴别物质并考察其组成结构以及转化温度、热效应等物理化学性质。它广泛地应用于许多科研及生产部门。

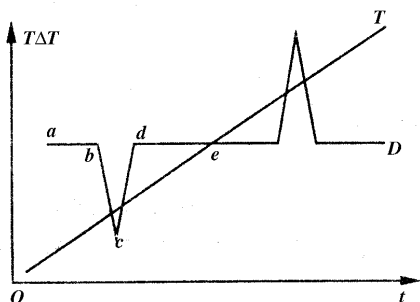
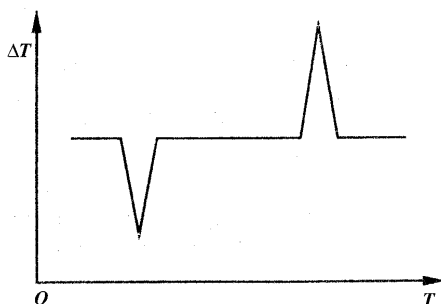


图 1 理想的差热图

图 2 $\Delta T = f(t)$ 型差热图

许多物质在加热或冷却过程中,当达到某一温度时,往往会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等等物理或化学变化,并伴随着焓的改变。因而产生热效应,其表现为该物质与外界环境之间有温度差。差热分析就是通过测定温差来鉴别物质,确定其结构、组成或测定其转化温度、热效应等物理化学性质。

在测定之前,先要选择一种对热稳定的物质作为参比物。在温度变化的整个过程中,该参比物不会发生任何物理化学变化,没有任何热效应出现。

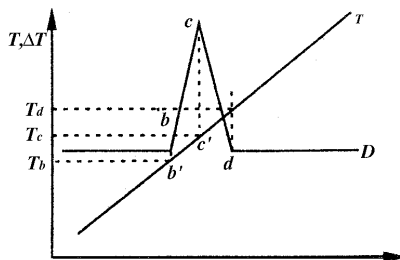


图3 差热峰的位置

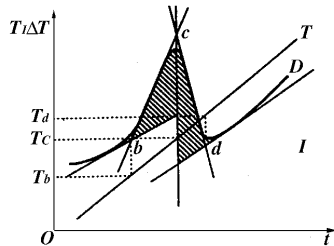


图4 基线漂移的校正

将样品与参比物一起置入一个可按所规定的程序逐步升温或降温的电炉中,然后分别记录参比物的温度(也可记录样品本身或样品附近的其他参考点的温度)以及样品与参比物间的温差,随着测定时间的延续就可以得到一张差热图或称热谱图。图1为一张理想的差热图。

在差热图中有两条曲线,其中曲线 T 为温度线,它表明参比物(或其他参考点)温度随时间变化的情况。曲线 D 为差热线,它反映样品与参比物间温差同时间的关系。

在差热线中,与时间轴平行的 ab 、 de 段表明样品与参比物间温差为零或恒为常数,称为基线, bc 、 cd 段组成一个差热峰,一般规定放热峰为正峰,此时样品的焓变小于零,温度高于参比物,吸热峰就必然出现在基线的另一侧,称为负峰或吸热谷。

有时采用 $X-Y$ 函数记录仪,可以得到另一种形式的热谱图(见图2)。在这里直接显现出温差与温度之间的函数关系 $\Delta T = f(t)$,而不出现时间因素。很显然,由图1很容易变换成图2形式。反过来,如果升温或降温速率为已知,也可将图2变换为图1形式。本实验只讨论图1的形式。

二、谱图分析

从差热图上可以清晰地看到差热峰的数目、位置、方向、高度、宽度、对称性以及峰面积。峰的数目显然就是在测定温度范围内,待测样品发生变化的次数,峰的位置标志样品发生转化的温度范围,峰的方向表明热效应的正负性,峰面积则是热效应大小的反映。

在完全相同的测定条件下,许多物质的热谱图具有特征性,因此就有可能通过与已知物的差热图对比,来鉴别样品的种类。而对峰面积进行定量处理,则可确定某一变化过程的热效应,峰的高度、宽度以及峰的对称性除与测定条件有关外,往往还与样品变化过程的各种动力学因素有关,由此可计算某些类型反应的活化能和级数。

差热峰的位置可参照图3所示方法来确定,通过峰的起点 b 、顶点 c 、和终点 d ,分别作三条垂直线与温度线交于 a' 、 b' 、 c' 三点。若温度线与差热线的记录是完全同步的,即两条曲线完全共用一个时间坐标,则 b' 、 c' 、 d' 三点所对应的温度 T_b 、 T_c 、 T_d ,就分别

为峰的起始、峰顶、终点温度,由于 T_b 大体代表了开始变化的温度,因此常用 T_b 表示峰的位置,对于很尖锐的峰,其位置也可以用峰顶温度 T_c 表示。

在实际测定中,由于样品与参比物间往往存在着比热,导热系数、粒度,装填疏密程度等方面的差异,再加上样品在测定过程中可能发生收缩或膨胀,差热线就会发生漂移,其基线不再平行于时间轴,峰的前后基线也不在一条直线上,差热峰可能比较平坦,使 b 、 c 、 d 三个转折点不明显,这时可以通过作切线的方法来确定转折点及峰面积(参见图 4),图中阴影部分为校正后的峰面积。

三、差热分析仪

最简单的差热分析装置原理如图 5 所示,样品和参比物分别装填在坩埚内并置于保持器的两个孔中,有时也可直接装填在保持器的两个孔内。将两对用同样材料制成的热电偶的热端分别插入样品和参比物中,将冷端放入装有冰水的杜瓦瓶中。将热电偶上两个相同的线头接在一起,见图 5 中点 2,而将 1、3 两个线头连在检流计 G 上,由于这两对热电偶所产生的热电势方向正好相反,在样品没有发生变化时,它与参比物在同一温度,这两对热电偶的热电势大小一样而互相抵消,没有电流通过检流计。一旦发生变化,产生热效应,就会使两热电偶所处的温度不同,而产生温差电流,使检流计偏转,在电路中还接有 R_1 和 R_2 两个可调电阻,以调整差热电流和外电路电阻。同时在 1、2 端之间接一毫伏计 V ,以测定温度。

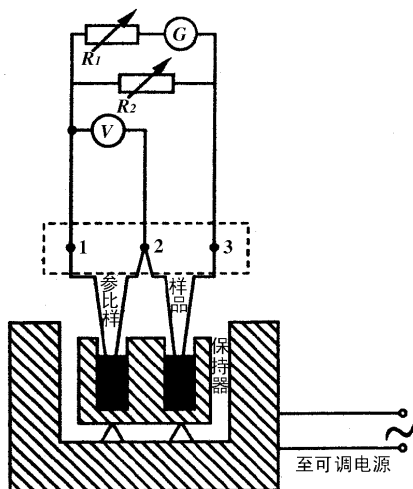


图 5 简单差热分析仪原理图

测定时,将保持器放在电炉内,通过调压变压器,调整加热功率,使体系按所规定的速率匀速升温,以后每隔一定的时间记录毫伏数和加热电流一次,这样就可绘制象图 1 那样的差热图(见图 6),这里加热电流 I 相当于温差 ΔT ,热电势 V 相当于温度 T ,由此差热图确定峰的起始及顶点的热电势后,就可在温度—毫伏校正表或校正曲线上查出相应的温度。

现代成套的差热分析仪可以自动控制升温或降温速率,并自动记录差热信号和参考点温度。一般由电炉、温度控制器、保持器、差热信号放大器、双笔自动记录仪(或 $X-Y$ 函数记录仪)以及稳压电源诸部分构成。由于差热分

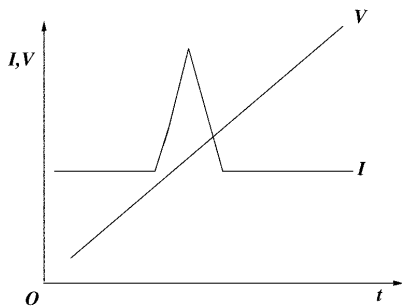


图 6 简单仪器上绘制出的差热图

析仪已将温度及温差换成电信号,还可以将信号输送到自动积分仪或电子计算机,对测定数据进行处理。

四、电炉和保持器

1. 电炉

电炉用来均匀地加热装在保持器内的样品和参比物,以耐高温的陶瓷管作为炉膛,其外侧绕有电热丝或装有硅碳棒,可以通电发热,最外层为保温材料和外壳,一般电炉采取立式。为便于更换样品,电炉可从底座上取下或在其支架上升降。

2. 保持器

保持器有金属及非金属两类,金属的一般由不锈钢、镍等材料制成,非金属的材料为刚玉耐火陶瓷。

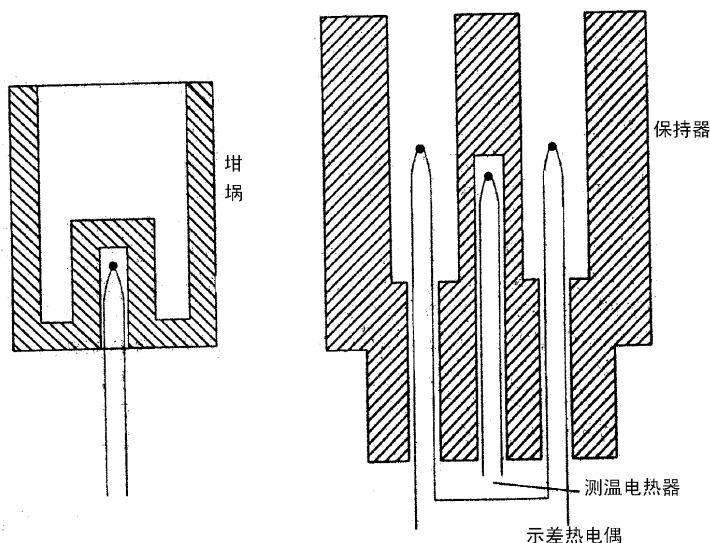


图 7 坩埚及保持剖面图

图 7 为常见的保持器和坩埚的纵剖面图。保持器的上端有两个相互平行的粗孔,可以放入坩埚,或直接装填样品和参比物,其底部有三个相互平行的细孔,其中一个在中心位置,用以插入测温热电偶,另外两个分别与上端两个粗孔的中心位置相通,用以插入示差热电偶。

如果在整个测量过程中,样品不与热电偶作用,也不会在热电偶上烧结熔融。样品和参比物就可以直接装填在保持器的粗孔中,这时热电偶裸露在样品中,比较灵敏。

五、测定条件的选择

1. 升温速率的选择

升温速率对测定结果影响十分明显,一般说来速率低时,基线漂移小,所得峰形显得矮而稍宽,可以分辨出靠得很近的变化过程,但每次测定要用较长时间;速率高时,峰形比较尖锐,测定时间较短,而基线漂移明显,与平衡条件相距较远,出峰温度误差较大,分辨能力下降。

为便于比较,在测定一系列样品时,应用相同的升温速率。升温速率一般采取 $2 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$,在特殊情况下,最慢可为 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$,最快可达 $200^\circ\text{C}/\text{min}$,而最常用的是 $8 \sim 12^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2. 参比物的选择

作为参比物的材料,在整个测定温度范围内,应保持良好的热稳定性,不会出现能产生热效应的任何变化,常用的参比物有 α -三氧化二铝,锻烧过的氧化镁和石英砂以及镍等。

测定时,应尽可能选用与样品的比热、导热系数相近的材料作为参比物。

3. 气氛及压力的选择

许多测定受气氛及压力的影响很大,例如,碳酸钙、氧化银的分解温度分别受气氛中的二氧化碳、氧气分压的影响。液体或溶液的沸点或泡点与外压的关系则是十分明显的;许多金属在空气中测定会被氧化等等,因此应根据待测样品的性质,选择适当的气氛和压力。现代差热分析仪的电炉备有密封罩,并装有若干气体阀门,便于抽真空及通入选定的气体。为方便起见,本实验在大气中进行。

4. 样品的预处理及用量

一般的非金属固体样品均应经过研磨,使成为 200 目左右的微细颗粒,这样可以减少死空间,改善导热条件,但过度的研磨是不可取的,因为可能会破坏晶体的晶格,对于那些会分解而释出气体的样品,颗粒则应更大些。

参比物的粒度以及装填松紧度都应同样品一致。为了确保参比物的热稳定性,使用前可将它高温灼烧一次。

样品用量应尽可能少些,这样不仅可以节省样品,更重要的是可以得到比较尖锐的峰,并能分辨靠得很近的相邻的峰,样品过多往往形成大包,并使相邻的峰互相重叠而无法分辨。当然,样品也不能过少,这可根据仪器的灵敏度,稳定性等因素加以考虑。一般用量为 0.5—1.5 克,如果仪器灵敏度很高,甚至可以只用数毫克样品。

如果样品体积太小,不能完全覆盖热电偶,或样品容易因烧结,熔融而结块,应掺入一定量的参比物或其它热稳定材料。

仪器与药品

差热分析仪 (CRY-1 型) 1 台,交流稳压电源 1 台,杜瓦瓶 1 个,小镊子 1 把,小耳勺 1 把,参比物, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (样品)。

实验步骤

1. 用两只专用坩埚分别称取样品和参比物各 15 毫克。
2. 转动电炉上的手柄把炉体升到顶部,然后将炉体向前方轻轻转出,将装有样品的坩埚放在样品杆上部左边的托盘上,将装有参比物的坩埚放在样品杆上部右边的托盘上。然后把炉体转回到原处(仔细检查是否确实回到原处,否则炉体下降时可把托盘压扁或者使样品杆折断)再用手柄反方向转动让电炉下降到底部。
3. 接通冷却水,开启水源并使水流畅通。若需要的话,将一定的气氛通入导气管(例如氮气管)。
4. 将记录仪上的温度下限黑针往左边推到底,温度上限黑针往右边推到需要限定的位置。
5. 先将升温方式的选择开关指在升温的位置上,然后开启总电源(注意 不包括电炉电源)。再依次打开温度程序控制单元及差热放大单元的开关。
6. 偏差指示零位调整:电源接通后,如发现温度程序控制单元上的偏差指示的指针不在零位,即转动“手动”旋钮(注意 转动时必须先把速度选择开关推进并旋转至两个速度档之间,否则“手动”无法转动)使偏差指示针回到零位,此时温度计数器上的数字显示大体与室温相当。偏差指示调完后,将速度选择开关转到指定的速度档位,(本实验中测定 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度 若 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 测定,则先用 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,待炉温到 150°C 时,再改用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度)。
7. 差热指示零位调整:仪器预热 $15\sim 20\text{min}$ 后,将差热放大单元上量程开关置于“短路”位置,转动“调零”旋钮,使差热指示表上的指针处在零位。然后将量程开关转到适当位置。(量程的选择主要与样品用量和样品变化时的热效应大小有关,本实验中量程选择开关可置于 $\pm 100\mu\text{V}$ 档次。)
8. 接通电炉电源,按下“工作”开关,让电炉按给定的速度升温。(此时电炉电压指针也慢慢升起,随着炉温的升高而变化。若电炉电源一接通或者“工作”开关刚按下,电炉电压指针猛然升起很大幅度,则表明仪器有问题,应立即按下“停止”开关和断开电炉电源,否则将发生事故。)
9. 选择走纸速度为 $300\text{mm}/\text{h}$,检查记录笔是否正常,用手拨动两支记录笔,通过划线可确定笔间距差。开启记录仪和记录笔开关,转动差热放大器单元上的“移位”旋钮,使蓝笔处于记录纸的中线附近,以记录差热曲线 ΔT 。红笔将自动记录升温曲线 T 。实验过程中,在没有出峰时或出峰前后基线可能发生轻微漂移,属正常现象,若漂移严重,则需进行斜率调整,斜率调整旋钮通常放在 5 或者 6 的档次上。
10. 当炉温升到 500°C 附近,本次测定就已近尾声,视最后出峰情况在 550°C 以前按下“停止”开关,断开电炉电源。接着再关闭记录仪,即可得到一张差热图,以供分析和处理数据。
11. 实验完毕,断开各单元电路,总电源以及稳压电源,然后关闭水源(或气路)。
12. 应注意记录测定条件,写明参比物名称、样品名称、规格、粒度、用量、稀释比、仪器型号、气氛、大气压、室温、相对湿度、升温速率以及走纸速度等。

结果处理

1. 指明草酸钙变化的次数。
2. 找出各峰的开始温度、峰顶温度、终点温度。

根据草酸钙的化学性质,讨论各峰所代表的可能反应,写出反应方程式,并说明空气的影响。

思考题

1. 差热分析与简单热分析有何异同?
2. 影响差热分析结果的主要因素有哪些?
3. 测温点在样品内或在其它参考点上,所绘得的升温线相同否?何故?
4. 在什么情况下,升温过程与降温过程所做的差热分析结果相同?在什么情况下只能采用升温过程?在什么情况下采用降温过程为好?

应用实验

请思考使用 DTA 法绘制凝聚体系的相图的实验方法。

实验 1.1.6 液体饱和蒸气压的测定

实验目的

1. 理解液体饱和蒸气压与温度的关系,明确液体饱和蒸气压的定义及气液平衡的概念。
2. 用动态法和静态法测定不同温度下水的饱和蒸气压,并求平均摩尔气化热。
3. 初步掌握真空操作技术。

实验原理

在一定温度下,气液平衡时的蒸气压叫做饱和蒸气压,蒸发一摩尔液体所需要吸收的热量,即为该温度下液体的摩尔气化热。

蒸气压随着绝对温度的变化服从克拉贝龙方程 (Clapeyron equation) :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T (V_m(g) - V_m(l))} \quad (1)$$

式中 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为摩尔气化热, $V_m(g)$ 为气体的摩尔体积。 $V_m(l)$ 为液体的摩尔体积。

若气体可看做理想气体,和气体的体积比较,液体体积可以忽略,又设在不大的温度间隔内,摩尔气化热可以近似地看做常数,则上式积分可得:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{2.303R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (2)$$

或:

$$\lg P = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{2.303RT} + B \quad (3)$$

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B$$

式中 R 为理想气体普适常数。 B 为积分常数, $A = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{2.303R}$ 。上面三个公式都是克劳修斯——克拉贝龙方程 (Clausius - Clapeyron equation) 的具体形式。这些公式对气液平衡极有用。若以升华热代替气化热, 对固气平衡也适用。

测定饱和蒸气压的方法主要有三种：

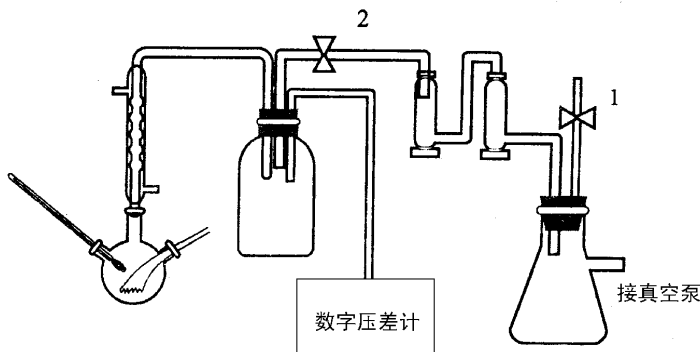


图1 动态法实验装置图

1. 动态法 在不同的外界压力下, 测定液体的沸点。此法一般适用于测定沸点较低的液体。

2. 静态法 把待测物质放在一个封闭体系中, 在不同温度下直接测量蒸气压。

3. 饱和气流法 在一定温度和压力下, 把干燥气体缓慢地通过被测液体, 使气流为该液体的蒸气所饱和。然后可用某物质将气流吸收, 知道了一定体积的气流中蒸气的重量, 便可计算蒸气的分压, 这个分压就是该温度下被测液体的饱和蒸气压。此法一般适用于蒸气压比较小的液体。

本实验采用前两种方法。

一、动态法：

仪器与药品

500mL 三口瓶 1 只, 50~100℃ (0.1 刻度) 温度计 1 支, 回流冷凝器 1 支, 恒压瓶 2 个, 干燥塔 2 个, 数字压差计 1 台, 大气压力计 1 台, 真空泵 1 台, 调压变压器 1 个, 加热电

阻丝, 普通胶管, 真空胶管, 三通活塞, 两通活塞, T 型管, 蒸馏水等。

仪器装置如图 1 所示。

实验步骤

1. 如图 1 所示安装好仪器,旋开活塞 2,关闭活塞 1,使泵与体系相通,用真空泵抽气,直至压差计相差约 14kPa (100mmHg)。关好上述活塞。等待约 5min,若压差计读数不变即表示仪器不漏气,否则需要重新安装,直至不漏气。

2. 旋开活塞 2,继续抽气至压差计水银面相差约 67kPa (500mmHg),关好上述活塞。调压变压器旋在零位,将加热电阻丝接至调压变压器上,插上电源,调节变压器电压在 40V 左右,加热三口烧瓶中的水至沸腾后,降低加热电压,以维持均匀沸腾,记录温度计读数,过几 min 再记录一次,直至三次读数不变时,同时记下压差计读数,并记录当日大气压读数。

3. 慢慢旋开恒压瓶上玻璃活塞 1,放气至压差减小 7kPa (50mmHg)。关闭活塞 1。

4. 由于体系压力增大,水不再沸腾,可略升高电压。水沸腾后记录温度及压差计读数。

5. 重复第四步操作,使压差再减少 7kPa (50mmHg),如此反复操作记录压差计读数,直至压差降为零,即与当天气压相同为止。

6. 最后再记录大气压力一次。

数据处理：

1. 从实验时记录的大气压读数减去压差计读数 ΔP 即为该温度下的饱和蒸气压 P 。(大气压与测得的压差应选用同一单位)。

2. 将各压力下水的沸点列表格,并换算成绝对温度,用列表方式表示 $\lg P \sim \frac{1}{T}$ 数据。

3. 将实验数据以 $\lg P \sim \frac{1}{T}$ 作图,由直线的斜率 $= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{2.303R}$,求出水的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 。

4. 利用求得的摩尔气化热代入克劳修斯——克拉贝龙方程 (Clausius - Clapeyron equation)：

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

5. 计算当日大气压 P 下水的沸点,并与实验测定值比较相对误差。

6. 用计算机或带有线性回归程序的计算器对实验数据作 $\lg P \sim \frac{1}{T}$ 的直线拟合,求出 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 、线性相关系数以及当日大气压下水的沸点。

二、静态法

仪器与药品

静态法蒸气压测定仪 1 套,数字压力计 1 台,真空泵 1 台,恒压瓶 2 个,干燥塔 2 个,恒温槽 1 套,大气压力计 1 台,温度计 (刻度 0.1℃) 1 支,普通胶管,真空胶管,三通活塞,

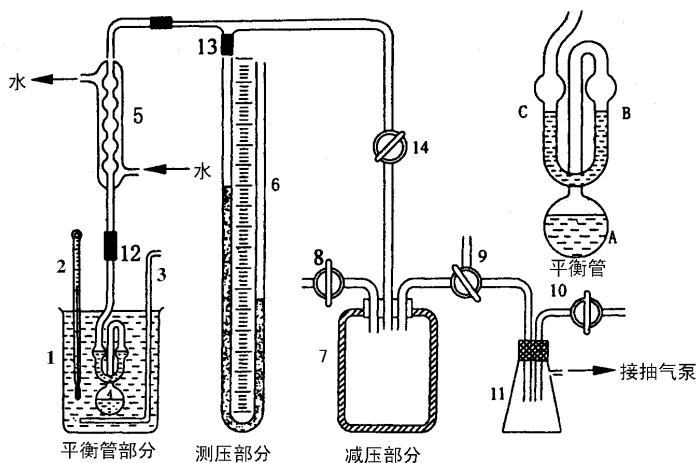


图2 静态法测液体饱和蒸气压测定装置图

两通活塞, T 型管, 蒸馏水等。仪器装置 (如图 2 所示) :

平衡管由三个相连通的玻璃球构成, 顶部与冷凝管相连。冷凝管与 U 型压差计 6 和缓冲瓶 7 相接。在缓冲瓶 7 和安全瓶 11 之间, 接一活塞 9, 用来调节测量体系的压力。安全瓶中的负压通过真空泵抽真空来实现。安全瓶和真空泵之间有 1 个三通阀, 通过它可以正确地操作真空泵的启动和关闭。A 球中装待测液体, 当 A 球的液面上纯粹是待测液体的蒸气, 并且当 B 管与 C 管的液面处于同一水平时, 表示 B 管液面上的蒸气压 (即 A 球面上的蒸气压) 与当时读得的大气压减去压差计读数, 即为该温度下液体饱和蒸气压。

实验步骤

1. 平衡管中装样品的方法

在 12 处断开, 将平衡管先洗净, 烘干。然后烘烤 A 球, 将内部空气赶出, 迅速将管口插入盛有蒸馏水样品的烧杯中, 冷却 A 球, 样品被吸入。反复操作两、三次, 使 A 球盛有 $\frac{2}{3}$ 的样品为宜。然后再如图装好平衡管。(此步骤实验室已装好)。

2. 系统漏气检查

关闭进气活塞 8 和 14, 将三通活塞 9 旋至与大气相通, 关闭活塞 10, 接通真空泵电源, 开动真空泵, 将活塞 9 再旋至与安全瓶 11 相通, 抽气 5min, 关闭活塞 9。为了防止真空泵油倒吸, 再将活塞 9 旋至与大气相通, 关闭真空泵电源, 停止抽气。用活塞 9 调节缓冲瓶的真空度, 使压差计读数为 $407\text{kPa} \sim 547\text{kPa}$ ($300\text{mmHg} \sim 400\text{mmHg}$), 关闭活塞 9。观察压差计读数。若 10min 内不变化, 证明体系不漏气, 否则应该认真检查各接口处, 直到不漏气为止, 方可开始实验。

3. 不同温度下水的饱和蒸汽压的测定

自恒温槽温度升至 60°C 起每升高 5°C 左右测定一次, 每次重复三遍, 以取平均值, 测

定时可以从两个方向进行,先由温度升高方向测几次,直至最高温度后,再沿温度降低方向测几次,每一方向至少测 5~6 个点,测定方法如下:

(1) 沿温度升高方向测定:

接通冷却水,将恒温槽温度升至 60°C ,恒温 5min,关闭进气活塞 8、14,打开抽气活塞 9,接通真空泵电源,开动真空泵抽气使系统减压,压差计读数升高,同时 A 球中空气从平衡管 C 逸出,气泡逸出速度以一个一个地逸出为适宜速度,不能成串成串地逸出,如气泡成串逸出时,很快关闭抽气活塞 9。关闭真空泵停止抽气。打开进气活塞 8、14,然后微微打开抽气活塞 9 加以调节,C 管中气泡逐渐减少直至消失,b 管中的液面就开始上升,同时 C 管液面也开始下降,此时要特别注意,当两管的液面一旦达到同一水平时,立即关闭活塞 9,此时很快记下压差计上的读数,和恒温槽的温度(即沸点),然后在同一温度下测定两次取其平均值。

温度再次升高 5°C 后,恒温 5min,测定方法与上面相同,只是温度升高后水的饱和蒸气压加大,两水银面的高度差相应减小。

(2) 沿温度降低方向测定:

温度降低,水的饱和蒸气压减少,为了防止空气倒灌,在降低温度的同时,应使系统减压,其它方法与上面相同。

注意事项

1. 平衡管 A 和 B 之间的空气必须赶净。
2. 操作时应该注意,如果在调节活塞 11 时,平衡管 B 中的液面高于 C 管中的液面时,要求重新抽气,再调节 C 管与 B 管中的液面,使其达到同一水平。
3. 抽气和放气速度不能太快,以免 C 管中的水被抽掉或 B 管中的水倒流到 A 管中。

数据处理

1. 将实验测得的温度、压力数据列表表示,算出不同温度时水的饱和蒸气压。
2. 绘出 $\lg P \sim \frac{1}{T}$ 直线图,求出直线的斜率,并由斜率计算出水在此温度间隔内的平均摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 和水在当天大气压下的沸点。
3. 用计算机或带有线性回归程序的计算器对实验数据作 $\lg P \sim \frac{1}{T}$ 直线拟合,求出 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 和直线的线性相关系数以及当日大气压下水的沸点。

思考题

1. 何时读取压力计的读数?所取读数是否就是水的饱和蒸气压?
2. 你用的每个测量仪器的最小读数精确度是多少?用来表示气化热的数据应当有几位有效数字?
3. 体系中连接缓冲瓶起什么作用?
4. 测量中为什么要将 A、B 管中的空气赶净?如何判断空气已赶净?
5. 实验测得的气化热为什么是平均摩尔气化热?

实验 1.1.7 凝固点降低法测摩尔质量

实验目的

1. 了解,掌握溶液凝固点的测定技术。
2. 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量。
3. 通过实验进一步理解稀溶液理论。

实验原理

化合物的摩尔质量是一个重要的物理化学数据。凝固点降低法是一种简单而又比较准确的测定摩尔质量的经典方法,早在一百年前,已被人们所重视。凝固点降低法不论是在实用,还是在溶液理论的研究方面都很重要,已被广泛用于研究电解质的电离度,溶质的缔合度,活度和活度系数等。由于凝固点降低法测得的稀溶液的活度系数远比用蒸气压法测得的活度系数精度高,目前,凝固点降低法已逐步在非电解质溶液理论的研究方面得到广泛应用。

纯溶剂和溶液凝固点的测定大致有三种方法:

- (1) 平衡法;
- (2) 平衡熔化曲线 (Equilibrium Melting Curve) 法;
- (3) 过冷法;

平衡法难度较大,因为要得到固液两相真正平衡的温度需要较长的时间,同时,一旦读得真正的相平衡温度后,必须立即分析体系的平衡组成。

平衡熔化曲线法 (与下述过冷法的实验过程恰好相反,亦可称为加热法),是通过加热熔化固体溶剂,以跟踪固液两相平衡直至精确得到最后一点固相消失的温度 (即凝固点温度),其平衡组成可以从溶液的配制中准确得到,测量结果准确度较高,常用于测定稀溶液的活度系数。

过冷法是将已知浓度的溶液逐渐冷却成过冷溶液,然后促使溶剂结晶。当晶体生成时放出的凝固热使体系的温度回升,当放热与散热达成平衡时,温度不再改变。此固液两相达成平衡的温度,即为溶液的凝固点。测定化合物摩尔质量,多采用过冷法。

固体溶剂与溶液成平衡的温度叫做溶液的凝固点 (T)。若溶剂的晶体是纯物质,在一定压力下,当固体溶剂与溶液达成平衡时,根据相平衡条件,对于理想溶液:

$$\mu_A^s(T) = \mu_A^l(T, \chi)$$

$$\frac{\partial \mu_A^s(T)}{\partial T} dT = \left(\frac{\partial \mu_A^l(T, \chi)}{\partial T} \right)_{\chi} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^l(T, \chi)}{\partial X} \right)_T d\chi$$

根据热力学的关系式,可得:

$$-S_m^s(A) dT = -S_{A,m}^l dT + RT d \ln \chi$$

因为是相平衡,故:

$$S_{A,m}^l - S_m^s(A) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T}$$

$\Delta_{\text{fus}} H_m$ 为固体溶剂在凝固点 (T) 时的摩尔熔化热。于是：

$$\left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^2} \quad (1)$$

根据 Kirchhoff 定律：

$$\Delta_{\text{fus}} H_m(T) = \Delta_{\text{fus}} H_m(T_0) + (C_{P,m}^l - C_{P,m}^s)(T - T_0)$$

式中 $\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)$ 是纯溶剂在凝固点 T_0 时的摩尔熔化热。 $C_{P,m}^l$ 和 $C_{P,m}^s$ 分别代表液态或固态溶剂的摩尔热容 (假设在 $T \sim T_0$ 之间热容与温度无关)。将 (2) 式代入 (1) 式积分, 得：

$$\ln \frac{1}{\chi} = \int_T^{T_0} \left[\frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)}{RT^2} + \frac{\Delta C_{P,m}(T - T_0)}{RT^2} \right] dT$$

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta C_{P,m}}{R} \left(\ln \frac{T_0}{T} + 1 + \frac{T_0}{T} \right)$$

令：

$$\theta = T_0 - T$$

代入上式并展开成 $\frac{\theta}{T_0}$ 的级数^①, 即得：

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)}{RT_0} \frac{\theta}{T_0} + \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)}{RT_0} - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_{P,m}}{R} \right) \left(\frac{\theta}{T_0} \right)^2 + \dots \quad (4)$$

若溶液很稀, 则 $\left(\frac{\theta}{T_0} \right)^2$ 极小, 可以忽略, 即得： $K_f = \frac{RT_0^2}{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)} \times \frac{M_r(A)}{1000}$

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)}{RT_0^2} \theta \quad (5)$$

此即为 Van't Hoff 的凝固点降低公式。(注意 (5) 式的使用条件)

根据 (5) 式可以得到计算溶质摩尔质量 $M_r(B)$ 的公式：

$$M_r(B) = \frac{K_f}{\theta} \times \frac{1000 W_B}{W_A} \quad (6)$$

式中 W_B 为溶质的重量 (克); W_A 为溶剂的重量 (克); $\theta = T_0 - T$ 为溶液的凝固点降低值；

$$K_f = \frac{RT_0^2}{\Delta_{\text{fus}} H_m(T_0)} \times \frac{M_r(A)}{1000}$$

为溶剂的摩尔凝固点降低常数; $M_r(A)$ 为纯溶剂的摩尔质量。不同溶剂的 K_f 值不同, 下表给出了若干溶剂的 K_f 值。

① $T = T_0 - \theta = T_0 \left(1 - \frac{\theta}{T_0} \right)^{-1} = \left(1 - \frac{\theta}{T_0} \right)^{-1} = 1 + \frac{\theta}{T_0} + \left(1 + \frac{\theta}{T_0} \right)^2 + \dots$

某些有机溶剂的 K_f 值

溶剂	摩尔质量	凝固点 (°C)	K_f	熔化热 ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
醋酸	60.053	16.60	3.90	195.0
苯	78.115	5.533	5.12	125.9
硝基苯	123.112	5.70	6.90	
丁醇	74.123	Q25.6) 25.1	8.37	91.21
环己烷	84.162	6.554	20.2	31.0
水			1.86	333.5

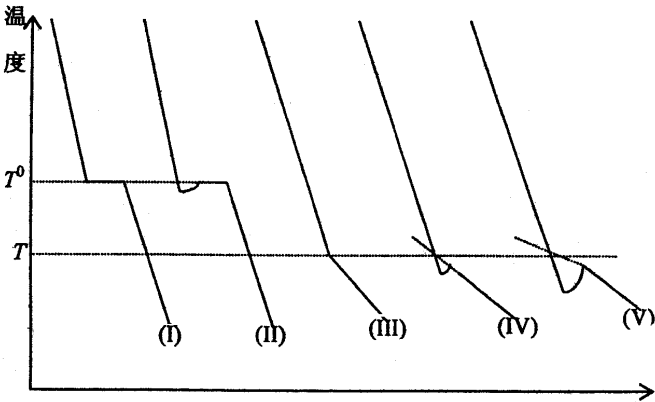


图 1 步冷曲线

由上述可知,凝固点降低法测定摩尔质量就是测定一定量 ($W(A) \text{ g}$) 纯溶剂的凝固点 T_0 ,然后于 $W(A) \text{ g}$ 溶剂中加 $W(B) \text{ g}$ 溶质,测其凝固点 T ,已知 K_f 值,则可由 (6) 式求出溶质的摩尔质量 $M_r(B)$ 。

纯溶剂的凝固点是它的液相和固相平衡共存时的平衡温度。若将纯溶剂逐步冷却,其冷却曲线见图 1 (I) 所示。由于实际过程中往往发生过冷现象,即在过冷而开始析出固体后,温度才回升到稳定的平衡温度,待液体全部凝固后,温度再逐渐下降,其冷却曲线如图 1 (II) 所示。

对纯溶剂来说,只要固液两相平衡共存,同时体系的温度均匀,理论上各次测定的凝固点应该一致,但实际上会有起伏,因为体系的温度可能不均匀,尤其是过冷程度不同,析出晶体不一致时,回升的温度不易相同。

溶液的凝固点是该溶液的液相溶剂与固相溶剂共存时的平衡温度。若将已知浓度的溶液逐步冷却,其冷却曲线与纯溶剂不同,见图 1 (III、IV)。对于溶液来说,除温度外,尚有溶液的浓度问题。与凝固点相应的溶液浓度,应是平衡浓度,但因析出溶剂晶体数量无法精确得到,故平衡浓度难于直接测定。但由于溶剂较多,可控制过冷程度,使析出的晶

体很少,因此以开始浓度代替平衡浓度,一般不会产生太大的误差。

根据相图分析,二元溶液冷却时,某一组分分析出后,溶液成分沿液相线改变,凝固点不断降低,由于过冷现象存在,一旦晶体大量析出,放出的凝固热会使温度回升,但回升的最高温度,不是原浓度溶液的凝固点(见图 1(v))。严格而论,应测出冷却曲线,并按图 1(v)所示的方法外推至 T ,加以校正。

因为稀溶液的凝固点降低值(θ)不大,所以温度的测量需要用较精密的仪器,例如贝克曼温度计或热敏电阻温度计等。

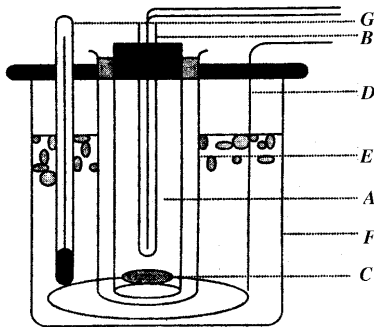


图 2 凝固点测定装置

A—凝固点管 B—热敏电阻温度计 C—搅拌棒 D—铁丝搅拌棒 E—外套管 F—大烧杯 G—普通温度计 H—加

仪器与药品

磁力搅拌器 1 台,数字万用表 1 台,秒表 样口

1 只,分析天平 1 台,热敏电阻温度计 1 支,普通温度计 1 支,磁搅拌棒 1 个,凝固点管 1 只,套管 1 只,1000mL 大烧杯 1 个,25mL 移液管 1 支,样品管 2 只,杜瓦瓶 1 个,环己烷,萘,碎冰, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

实验步骤 (一)

1. 实验装置如图 2 所示,管 A 是装液体的凝固点管,它隔着空气套管 E 放在有冰水的大烧杯 F 中,管 A 中装待测液体及磁搅拌棒,热敏电阻 B 和普通温度计 G 用以指示冰水的温度,D 用以搅拌冰水。

2. 在将上述凝固点测定仪中装入待测液体,置于电磁搅拌器的托盘上,插上电源,调节搅拌器转速旋钮,使搅拌磁子均匀的进行搅拌,再将热敏电阻的两端接在数字万用表的表笔两端,选择合适的档次使能记录出最多的有效数字, ($2\text{K}\Omega$ 或 $20\text{K}\Omega$ 挡)。

3. β 值的测定:

热敏电阻的阻值 R 与温度 T 的关系为:

$$R = B e^{\frac{\beta}{T}} \quad (7)$$

式中 R 为热敏电阻在温度 T 时的电阻值,参数 B 和 β 值可通过测定几个已知温度下对应电阻的阻值来确定。本实验中,可以在 $0 \sim 35^\circ\text{C}$ 范围内选择两、三个合适的温度,例如纯水的凝固点,环己烷或苯的凝固点, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变平衡温度等。 β 值一经确定则可用下式求溶液的凝固点降低值 θ :

$$\theta = \frac{T_0^2}{\beta} \left[\frac{R_f - R_0}{R_0} - \left(\frac{1}{2} + \frac{T_0}{\beta} \right) \left(\frac{R_f - R_0}{R_0} \right)^2 + \dots \right] \quad (8)$$

式中 R_0 为纯溶剂在凝固点时的电阻值, R_f 为溶液在凝固点 T 时的电阻值。

在保温瓶中放满用蒸馏水冻结的碎冰,再加入蒸馏水过冰面,摇匀,插入热敏电阻温度计,频频摇动,半小时后每 5min 测一次电阻,至其阻值不变,记录所测阻值,取出热敏电

阻,擦干。

在另一支洗净烘干的大试管中装入已研碎的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 约 $2/3$ 试管,插入热敏电阻温度计,将管 A 放在约 40°C 的热水中,使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 部分发生相变(注意不要熔化太多)然后把管擦干,放于空气套管中,再置入温度比 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变点约高 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 的恒温槽中,使其处于相平衡状态,测量相变点时热敏电阻温度计的阻值(可做电阻时间图),已知 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变平衡温度为 32.38°C 据 (7) 式可计算出热敏电阻温度计的 β 值(β 值的测定若时间不够可不做可用指导教师已做出的 β 值)。

4. 溶剂凝固点的测定:

在管 A 中准确加入 25mL 环己烷(测环己烷的温度),放入搅拌磁子,插入热敏电阻,塞紧塞子,将此管直接插入已放有冰水($3 \sim 4^\circ\text{C}$)的大烧杯中,等待液体冷却,当结晶析出时记下此时热敏电阻的阻值,此值即是环己烷的近似凝固点阻值。取出管 A 擦干,用手捂住管壁下部片刻,并摇动使晶体熔化。(注意不要倾斜,或使液体溅到管口塞子上),将管 A 连套管置入大烧杯中冷却,开动电磁搅拌器,当电阻值开始上升时,每隔 0.5min 记录一次电阻读数,当读数出现极值或变化率明显变小后,再记录 5min(应得到一条类似于图 1 (V) 的步冷曲线),取出管 A,同前操作,重复三次,用上述数据作 ($R \sim t$) 图。求出纯溶剂凝固点时的电阻值 R_0 注意 溶化晶体时不要使体系温度回升过高,浪费时间。

5. 溶液凝固点的测定, (将事先准备好的 0.15g 萘片准确称量,共称取 2 份)。

取出管 A,使晶体(环己烷)熔化,加入 1 份准确称量的萘片,搅拌使萘全部溶解,同样测其在近似凝固点及凝固点时的电阻,重复三次。再将第 2 份萘片加入管 A 中,溶解,测其凝固点,重复三次。作出冷却曲线,求出两次加入样品后热敏电阻的阻值 R_{f_1} 、 R_{f_2} 。

数据处理

1. 用下式计算环己烷的密度,并计算 25 mL 环己烷的重量。

$$\rho_t = 0.7970 - 9.236 \times 10^{-4} t \quad (^\circ\text{C})$$

2. 由所测数据作步冷曲线,求出 $\overline{R}_0$ 、 $\overline{R}_{f_1}$ 、 $\overline{R}_{f_2}$,并计算萘的摩尔质量,计算相对误差。

思考题

1. 根据什么原则确定加入溶质的量,太多或太少影响如何?
2. 应用凝固点降低法测摩尔质量时,在溶剂的选择上应考虑些什么问题?
3. 根据实验原理及仪器装置,讨论为什么实验结果得到的摩尔质量应比理论值低才是合理的。
4. 比较“中和热的测定”实验的温度测定,各有何特点和异同。

仪器与药品

分析天平 1 台,贝克曼温度计 1 支(或数字式贝克曼温度计 1 台),普通温度计 1 支,搅拌棒 1 支,凝固点管 1 只,套管 1 只,1000mL 大烧杯 1 个,25mL 移液管 1 支,样品管 2 只,放大镜 1 个,环己烷,萘,碎冰。

实验步骤 (二)

1. 调节贝克曼温度计在环己烷凝固点时,水银柱高度距离顶端刻度 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ (调节方

法参阅大学化学实验—基本知识与技术第四章 4.1.2 有关贝克莱曼温度计内容)。

2. 将预先压成片状准备好的约 0.15g 萘片准确称量,共称取 2 份。

3. 调节冷冻剂的温度。于玻璃缸 *F* 中调节冰—水的量,使冷冻剂的温度为 3°C 左右(冷冻剂的温度以不低于所测液体凝固点 3°C 为宜)。在实验过程中用搅拌棒 *D* 经常搅拌,并不断地补充少量冰,使冷冻剂保持在此温度。

4. 环己烷的凝固点的测定

按图 3 将凝固点测定仪安装好,凝固点管 *A*,贝克莱曼温度计 *B*,搅拌棒 *C* 均须清洁而干燥。搅拌时应防止搅拌棒 *C* 与温度计 *B* 相摩擦,以免碰破温度计。

用移液管吸取 25mL 环己烷注入凝固点管 *A* 中,加入的环己烷要足够浸没贝克莱曼温度计的水银球。但也不宜太多,尽量不要溅在管壁上,塞上软木塞,以减少环己烷的挥发,记下加入的环己烷的温度。

先将盛有环己烷的凝固点管 *A* 直接插入冷冻剂中,上下移动搅拌棒 *C*,使环己烷逐步冷却。当有固体析出时,将凝固点管 *A* 自冷冻剂中取出,擦干管外的冰水,插入空气套管 *E* 中,缓慢而均匀地搅拌,观察贝克莱曼温度计的读数,直至温度稳定,此乃环己烷的近似凝固点。

取出凝固点管用手温热,使管 *A* 中的固体完全熔化(注意不要使体系的温度升的过高,以使后面的实验能顺利进行),再将管 *A* 直接插入冷冻剂中缓慢搅拌,使环己烷较快地冷却。当环己烷温度降至高于近似凝固点 0.5°C 时,迅速取出管 *A*,擦干后插入空气套管 *E* 中,并缓慢搅拌,使环己烷的温度均匀地逐渐下降。当温度低于近似凝固点 0.3°C 左右时,应急速搅拌(防止过冷超过 0.5°C ,最好控制在 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}$),促使固体析出(为了促使固体析出,亦可加入预先准备好的晶种—固体环己烷)。当固体析出时,温度上升,立即改为缓慢搅拌,一直继续到用读数放大镜读出的回升温度达到最高温度后在贝克莱曼温度计上的稳定读数,即为环己烷的凝固点。重复三次,要求其绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

5. 溶液凝固点的测定

取出管 *A* (不要取出管 *A* 中的温度计及搅拌棒),使管 *A* 中环己烷熔化。自管 *A* 的支管 *H* 加入预先压成片状并已精确称量的 1 份萘片。测定凝固点的方法与纯溶剂相同,先测近似凝固点,再精确测定凝固点。但溶液的凝固点是取过冷后回升所达到的最高温度(在温度回升至最高的温度之后,观察不到象纯溶剂那样有温度恒定一段时间的现象?为什么?)。重复三次,要求其绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

6. 按 5 所述再加入另 1 份萘片,重复实验。

不论是纯溶剂或溶液凝固点的测定,都必须有晶体存在,对于溶液来说,晶体的析出

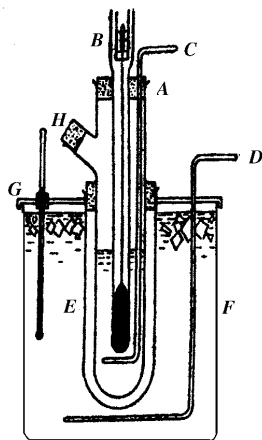


图 3 凝固点测定装置

A. 凝固点管; B. 贝克莱曼温度计; C. 搅拌棒; D. 铁丝搅拌棒; E. 外套管; F. 大烧杯; G. 普通温度计; H. 加样口

应尽可能少。

数据处理

用下式计算环己烷的密度,并计算 25 mL 环己烷的重量 W (A)。

$$\rho_t = 0.7970 - 9.236 \times 10^{-4} t \quad (t/^{\circ}\text{C})$$

计算萘的摩尔质量 M_r (B),并计算结果的相对误差。

思考题

1. 根据什么原则确定加入溶质的量,太多或太少影响如何?
2. 应用凝固点降低法测摩尔质量在溶剂的选择上应考虑些问题?
3. 根据实验原理及仪器装置,讨论为什么实验结果得到的摩尔质量应比理论值低才是合理的。

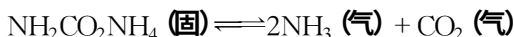
实验 1.1.8 分解反应平衡常数的测定

实验目的

1. 用等压法测定氨基甲酸铵的分解压力。
2. 计算反应的平衡常数及有关的热力学函数。
3. 进一步掌握真空操作技术。

实验原理

氨基甲酸铵 ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) 是合成尿素的中间产物,白色固体,很不稳定。加热易分解。



该反应是多相反应,而反应又是可逆的,若不将分解产物移走,则容易达到平衡,平衡常数为:

$$K'_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}}$$

式中的 P_{NH_3} 、 P_{CO_2} 、 $P_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}$ 分别为 NH_3 、 CO_2 及 $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ 的平衡分压。一定温度下固体的蒸气压具有定值,与固体的量是无关的,因此上式中的 $P_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}$ 是常数。

$$K_P = K'_P P_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

又因为固体氨基甲酸铵的蒸气压 $P_{\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}$ 很小,可以忽略,体系的总压等于 P_{NH_3} 与 P_{CO_2} 之和:

$$P = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2}$$

从化学反应式可知,一摩尔 $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ (固) 分解生成二摩尔 NH_3 (气) 和一摩尔

CO_2 (气), 即:

$$P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{CO}_2} \quad P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3}P \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3}P$$

带入 (1) 式得:

$$K_P = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2} = \left(\frac{2P}{3}\right)^2 \left(\frac{P}{3}\right) = \frac{4}{27}P^3 \quad (2)$$

因此体系达到平衡后, 测得其总压 P , 即可计算平衡常数 K_P 。

温度对平衡常数的影响可用公式表示:

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \quad (3)$$

式中 T 是绝对温度, ΔH 是等压反应热效应。从 (3) 式可以看出, 若反应是吸热的, ΔH 是正值, $\frac{d\ln K_P}{dT} > 0$, 即 K_P 随温度升高而增加, 若反应是放热的, ΔH 是负值, $\frac{d\ln K_P}{dT} < 0$ 即 K_P 随温度升高而减小。

当温度变化不大时, ΔH 可视为常数, 由 (3) 式积分:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H_m}{RT^2} + C \quad (4)$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H_m}{RT} + C \quad (5)$$

C' , C 为积分常数。若以 $\log K_P$ 对 $\frac{1}{T}$ 做图, 应得一直线 (见图 1), 其斜率为 $-\frac{\Delta_r H_m}{R}$, 由此可求出 ΔH 。

由下面关系式可计算某温度下的反应标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_P$$

式中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

而一定温度下自由能变化 $\Delta_r G_m$ 与热焓变化 $\Delta_r H_m$ 及熵变 $\Delta_r S_m$ 之间有以上关系式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} \quad (6)$$

图 1 平均常数与温度关系

利用实验温度范围内反应的平均等压热效应 ΔH 和某温度下的标准自由能变化 $\Delta_r G_m$ 可近似计算出该温度下的标准熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$:

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m^\ominus}{T} \quad (7)$$

由实验测出一定温度范围内某温度下氨基甲酸铵的分解压力 (即平衡总压), 可由公式 (2), (5), (6), (7) 分别求出平衡常数 K_P 及热力学函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

仪器及药品：

静态法测定氨基甲酸铵分解反应平衡压力的装置一套,见图 2。仪器装置共分三部分。

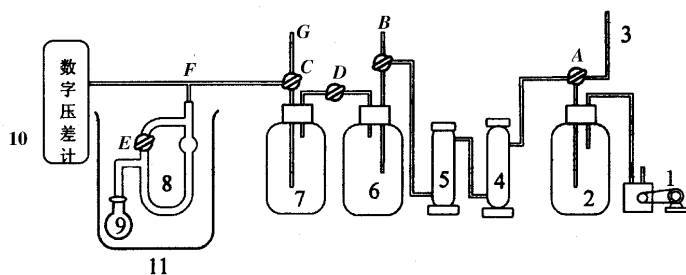


图 2 静态法测定分解反应平均常数实验装置示意图

抽气装置 由真空泵 1,缓冲瓶 2,干燥管 3,干燥塔 4,5 组成。干燥塔 5 中装有吸附有浓硫酸的硅胶,用来吸附 NH_3 。干燥管 3,干燥塔 4 装固体氯化钙,用于吸收水分。

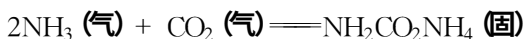
缓冲装置 2、6、7 缓冲瓶防止开泵,关闭泵时体系真空度上升 (或下降) 太猛而损坏设备。

测量装置 等压计 8,样品瓶 9,数字式压力计 10,恒温槽 11 组成。

合成氨基甲酸铵装置 1 套 (见图 3), 9 样品瓶两只,干燥器 1 个,真空干燥器 1 个, 100mL 广口瓶 1 个,硅油,泵油,氨基甲酸铵 (由预备室合成),合成样品用冰块,无水乙醇,氨气,二氧化碳气,浓硫酸,固体氢氧化钾,丙酮。

氨基甲酸铵的制备方法：

氨基甲酸铵可用常压合成法 (在无水乙醇中) 制备,其反应式为：



具体制备方法及注意事项：

1. 液体氨钢瓶出来的氨气经过无水乙醇脱水后备用。(若无液体氨钢瓶,氨气可由氨水加热蒸发得到,所得氨气含水量很大,应依次经过 CaO , NaOH (固), 无水乙醇脱水)。

2. CO_2 钢瓶出来的 CO_2 气经过浓硫酸干燥后备用。(若无 CO_2 钢瓶可用大理石 (CaCO_3) 加工业盐酸在启普发生器中产生 CO_2 , 并依次经过 CaCl_2 , 浓硫酸脱水后备用)。

3. 在 1000mL 三口瓶中盛 500~700mL 无水乙醇 (三口瓶置于冰盐冷浴中将无水乙醇冷却到 10°C 以下), 瓶的一口接 CO_2 , 另一口可接 NH_3 , 大口插温度计和一根废气导出管, 管的出口处连一支干燥管。

4. 先通氨气约 10~15min, 再通 CO_2 , 使 NH_3 和 CO_2 在无水乙醇中起反应, 当两种气体同时进入时, 开始并不产生白色沉淀, 约 10~15min 才出现沉淀, 继续通 NH_3 和 CO_2 直到乙醇中白色沉淀不再增加为止, 约 1~1.5h。

在整个反应中温度控制在 10°C 以下, 反应完毕后, 立即用布氏漏斗过滤 (用水泵抽滤) 用丙酮冲洗两次, 压干后将氨基甲酸铵移入试剂瓶中, 将盛有氨基甲酸铵的试剂瓶放

入真空干燥器中(略加抽空),干燥器中以固体 CaO 作干燥剂,干燥 24h 以上,再将试剂瓶加盖,使氨基甲酸铵密闭在试剂瓶中,仍置于干燥器中备用。

注意事项

(1) 反应的成败决定于所有试剂和仪器的干燥。若有水,产量低,质量差,产品中含有副产物碳酸铵或碳酸氢铵。

(2) 反应时要经常注意 NH_3 和 CO_2 气体导入管和废气导出管的阻塞。

(3) 若有液体氨钢瓶和 CO_2 钢瓶,合成氨基甲酸铵可不在无水乙醇中进行,合成装置见图 3。

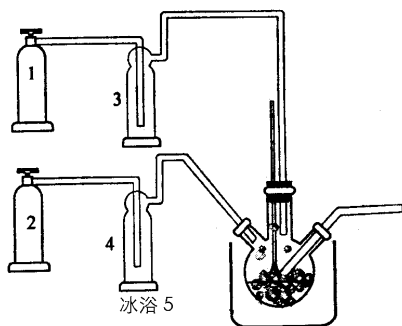


图 3 合成氨基甲酸铵装置图

1. 氨气钢瓶 2. 二氧化碳钢瓶 3. 液体石蜡鼓泡瓶 4. 浓硫酸洗气瓶 5. 烧瓶

实验步骤

1. 将烘干的样品瓶和低真空压力计相连,此时等压计的活塞 E 处于开的位置。然后开动真空泵,旋转三通活塞 C 和真空活塞 D ,使系统与真空泵相连抽气,抽至 $6 \sim 7\text{KPa}$ (500mmHg) 即可,关闭真空活塞 D 并使三通活塞 C 处于三不通位置,打开 A 然后关闭泵,停止抽气。若 10min 后压力计读数不变,则证明体系不漏气。

2. 确信体系不漏气后,使体系与大气相通,等样品瓶内外压力相等后方能取下样品瓶(如何判断样品瓶内外压力相等?),装入 1.5 克氨基甲酸铵。

3. 将样品瓶,等压计放入恒温槽中,调节恒温槽温度到 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。打开真空活塞 D 和三通活塞 C ,启动真空泵并与系统相连,将系统中空气抽出。待系统的真空度达到低真空的要求后(低真空的压力范围是多少 mmHg ?),同时关闭等压计上活塞 E 和三通活塞 C (即三通活塞 C 处于三不通位置。)然后再迅速开启三通活塞 C ,使空气经过毛细管 G 进入系统,放入的空气使等压计中无活塞臂中硅油液面缓慢下降,当等压计中两臂硅油液面齐平后,关闭三通活塞 C , (即暂停空气进入系统)立即关闭真空活塞 D 。当等压计中无活塞臂硅油液面再次高于活塞臂硅油液面时,再次旋转三通活塞 C ,让空气进入系统使等压计两臂硅油液面齐平。如此反复旋转三通活塞 C ,使空气逐次分别通过毛细管放入系统,直到等压计两臂硅油齐平,保持 10min 不变,读出压差计读数,恒温槽温度,大气压。(旋转三通活塞 C 放入空气时,不容许空气通过硅油进入样品瓶,也不容许 NH_3 和 CO_2 通过硅油进入压力计,若出现上述现象须重新抽系统的空气。)

4. 首先打开等压计活塞 E ,再旋转三通活塞 C ,真空活塞 D ,使系统与真空泵相连,启动真空泵抽气,抽至真空度与步骤 3 的系统真空度相同时,重复步骤 3 的操作。若两次测定实验值相差小于 $\pm 2\text{mmHg}$ 可进行第二个温度下分解压的测定,否则重复步骤 4。

5. 调节恒温槽温度到 $27^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。升温过程中应随时观察等压计硅油液面变化情

况,当等压计中无活塞臂硅油液面高于活塞臂硅油液面时,可反复旋转三通活塞 C,使空气缓缓进入系统,直到等压计两臂硅油液面齐平,保持 10min 不变,读出压差计读数,恒温槽温度,大气压。(测定第二个温度的分解压是否需重新抽真空,为什么?)

6. 依次测定 29℃, 31℃, 33℃ 的分解压。

7. 实验完毕,将等压计从恒温槽中取出,打开等压计上活塞 E,将空气经毛细管 G,三通活塞 C,缓冲瓶放入系统,直到压力计读数为零,取下样品瓶放入干燥器中。

数据处理

1. 校正后氨基甲酸铵的分解压大气压 $P^\oplus = P_{\text{大气压}}^\oplus - \Delta h^\oplus$

因为 Δh 并不是氨基甲酸铵的分解压,而是大气压与氨基甲酸铵分解压的差。 P 应是经过温度、重力校正后的大气压值,而不是由福廷式气压计直接读出来的值。校正公式分别为

温度校正:

$$P_t = P - P \frac{\omega t - \beta t}{1 + \omega t}$$

P_t 是经温度校正后的大气压值, P 是气压计的读数, $\omega = 1.818 \times 10^{-4}$,

$$\beta = 1.84 \times 10^{-5}, t - \text{气压计处温度 } (^\circ\text{C})$$

,

重力校正:

1. 重力加速度随海拔高度 H 和纬度 i 而改变,即气压计的读数受 H 和 i 的影响。经温度校正后的数值再乘以 $(1 - 2.6 \times 10^{-3} \cos 2i - 3.1 \times 10^{-7} H)$

兰州地区 $H = 1517.2$ 米, $i = 36.03$ 度(北纬),所以兰州地区气压计的重力校正因子为 0.9987

$$P_{\text{大气压}}^\oplus = (P - P \frac{\omega t - \beta t}{1 + \omega t}) \times 0.9987 = (P - P \frac{1.818 \times 10^{-4} t - 1.84 \times 10^{-5} t}{1 + 1.818 \times 10^{-4} t}) \times 0.9987$$

2. 以校正后的分解压 $P^\oplus$ 带入公式 (2) 计算, $K_p, \ln K_p$ 。

3. 将以上数据列表。

4. 以 $\ln K_p$ 对 $\frac{1}{T}$ 做图,依公式 (5) 由直线斜率求等压热效应 $\Delta_r H_m$ 。

5. 由公式 (6) (7) 计算 30℃ 标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\oplus$ 及标准焓变化 $\Delta_r H_m^\oplus$ 及标准熵变 $\Delta_r S_m^\oplus$ (30℃ 的 $\ln K_p$ 值由图上获得)。

6. 用计算机处理实验数据,两种处理结果做比较。

思考题

1. 真空泵在停止工作前为什么要接通大气?
2. 本实验的检漏方法对吗?为什么?
3. 怎样选择等压计的封闭液?

4. 给体系放入空气时,放的空气过多怎样处理?测量的 Δh 值偏大是什么原因造成?而 Δh 值偏小又是什么原因造成?

5. 如何判断样品瓶内外压力相等?

实验 1.1.9 偏摩尔体积的测定

实验目的

1. 配制不同浓度乙醇水溶液,测定各溶液中各组份的偏摩尔体积。
2. 学会用比重管测定液体密度的方法。
3. 通过实验加深对偏摩尔体积的理解。

实验原理

密度是单位体积物质的质量,可由下式表示:

$$\rho_t = \frac{m}{V}$$

其单位在 SI 单位中是 $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dcgs 制单位中为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,习惯上密度单位采用 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

某种物质对于水的相对密度定义为:

$$\frac{\rho_{t,s}}{\rho_{t,w}} = \frac{\text{温度定为 } t_s \text{ 时该物质的密度}}{\text{温度定为 } t_w \text{ 时水的密度}}$$

对于水的相对密度称为比重,是一个无量纲的物理量。

密度测定具有非常广泛的用途。它可以用来鉴别有机液体,区分两种类似化合物,检查大量物质中的不纯物,摩尔折射度、偶极矩、等张比容的测定中,物质的比重是一个不可缺少的数据。由溶液密度测定而求过量体积,偏摩尔体积是一个十分重要的热力学量,这些量对溶液化学研究很有意义。由密度测定来确定同位素丰度比也是十分方便的,例如,在 25°C 时纯 H_2O 和 D_2O 的密度分别为 $0.9970\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.1043\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,具有相当大的差别。含有 1% D_2O 的水的密度比一般丰度比的水的密度大约要大 $0.0011\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,目前好的密度计可以测准至小数后第六位,显然,检出这样大小的密度差是很容易的事。一般而言,密度测定的精度达到 $\pm 0.01\%$ 也并非难事。

偏摩尔体积

在 T, P 不变下,多组分均相体系中,组分为 $n_1, n_2, n_3 \cdots n_i$ 摩尔时,体系的广义性质(如体积、熵、吉布斯自由能等)对各组分摩尔数的偏微分,称为偏摩尔量。以多组分体系混合物的体积为例,其偏摩尔量为:

$$V_{i,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$$

在一定测试和压力下, V 是 $n_1, n_2, n_3 \cdots n_i$ 一齐次函数,故 V 和 $V_{1,m}, V_{2,m}, \cdots V_{i,m}$

之间有如下关系：

$$V = \sum_{i=1}^k n_i V_{i,m}$$

对二组分体系

$$V = n_1 V_{1,m} + n_2 V_{2,m}$$

偏摩尔体积有各种求法,最常用有回归分析法和图解法。

1. 回归分析法

设有 W_1 克的组分 1 和 W_2 克的组分 2 混合,测得溶液的密度为 ρ ,则对于 1000 克组分 1 的溶液,其体积用下式表示：

$$V_k = \frac{W_1 + W_2}{W_1} \times \frac{1000}{\rho}$$

组分 2 的质量摩尔浓度,其中 $m_2 = \frac{1000 W_2}{M_2 W_1}$,其中 M_2 为组分 2 的摩尔质量 $\frac{1}{\rho} = \frac{V}{W_1 + W_2}$ 。若 V_k 与 m_2 满足某一函数关系 $V_k = f(m_2)$,则由求函数的偏微商可得组分 2 的偏摩尔体积 $V_{2,m}$ 。

2. 图解法 (截矩法)

设有 W_1 克组分 1 和 W_2 克组分 2 混合,溶液的密度为 ρ ,溶液的体积为 $D = \frac{1}{\rho}$

$$V = \frac{W_1 + W_2}{\rho}$$

或：

$$\frac{1}{\rho} = \frac{V}{W_1 + W_2}$$

令 $D = \frac{1}{\rho}$

即：

$$D = \frac{V}{W_1 + W_2} \quad (1)$$

设 W_1 和 V 为独立变量,微分 (1) 式：

$$dD = \frac{dV}{W_1 + W_2} - V \frac{dW_1}{(W_1 + W_2)^2} \quad (2)$$

设体系组分 2 的重量百分数为 G_2 ,则：

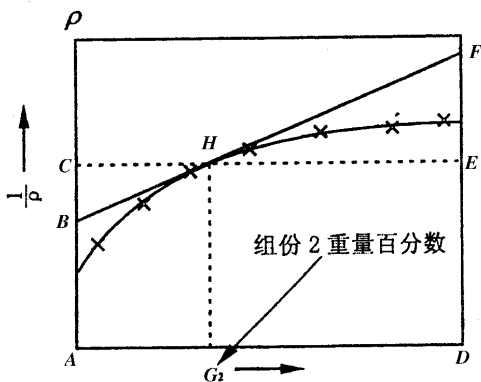
$$G_2 = \frac{W_2}{W_1 + W_2} \times 100 \quad (3)$$

微分 (3) 式：

$$dG_2 = -\frac{W_2 dW_1}{(W_1 + W_2)^2} \times 100 \quad (4)$$

(2) 式除以 (4) 式得

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dG_2} &= \frac{-dV}{(W_1 + W_2)^2} \cdot \frac{(W_1 + W_2)^2}{W_2 \cdot dW_1 \cdot 100} + \frac{V dW_1 (W_1 + W_2)^2}{(W_1 + W_2)^2 + W_2 dW_1 \cdot 100\%} \\ &= -\frac{dV}{dW_1 G_2} + \frac{V}{W_1 + W_2} \cdot \frac{1}{G_2} \end{aligned}$$

图 1 $\frac{1}{\rho} - G_2$ 图

整理得：

$$G_2 \frac{dD}{dG_2} = -\frac{dV}{dW_1} + D$$

$$\frac{dV}{dW_1} = \frac{1}{\rho} - G_2 \frac{dD}{dG_2} \quad (5)$$

若 $\frac{1}{\rho}$ 由对 G_2 作图 (见图 1), 在 H 点作切线 BF ,
由图 1 可知：

$$AB = AC - BC = \frac{1}{\rho} - G_2 \frac{dD}{dG_2} = \frac{dV}{dW_1}$$

式两边乘 M_1 (组分 1 的摩尔质量)。即

$$AB \times M_1 = \frac{dV}{d\left[\frac{W_1}{M_1}\right]} = V_{1,m}$$

可见, 若以 $\frac{1}{\rho}$ 对组分 2 的重量百分数作图 得一曲线, 在组成为 G_2 处作切线, 其截距 $AB \times$ 组分 1 的摩尔质量即为 $V_{1,m}$ 。同理可求得 $V_{2,m}$ 。

仪器与药品

恒温装置 1 套, 分析天平 1 台, 100mL 磨口锥形瓶 4 只, 50mL 烧杯 1 个, 25mL 磨口锥形瓶 6 只, 20mL 注射器 1 支, 10mL 注射器 1 支, 5mL 注射器 1 支, 7 号针头 3 个, U 形比重管 1 个, 吸耳球 1 个, 滤纸, 重蒸馏水, 无水乙醇, 10%, 25%, 40%, 55%, 70%, 85% 乙醇水溶液。

实验步骤

1. 将恒温槽调至所需温度待用。
2. 计算配制 10%, 25%, 40%, 55%, 70%, 85% 乙醇水溶液需用乙醇和水的重量。

3. 用分析天平准确称出干燥磨口锥形瓶的重量。

4. 在磨口锥形瓶中,用分析天平准确称取所需的乙醇和蒸馏水,充分混合配制 10%,25%,40%,55%,70%,85% 乙醇水溶液。

5. 准确称出干燥恒重空 U 形比重管的重量 W_0 。

6. 将 U 形比重管倒置,让装液体多的一端(A 端)插入待测液中,另一端(B 端)用 20 注射器抽吸,慢慢将液体吸入比重管中,直到液体完全充满并且没有气泡为止,置于恒温槽中恒温 15min,用滤纸从 A 端吸去管内多余的液体,使 B 端液面刚好在刻度 S 处。(见图 2),然后把 A 端的帽套套上,再套 B 端的套帽。取出比重管,擦干,挂在分析天平上称重,重量为 W_2 。

7. 依上法测得充满已知密度为 $\rho_1^{t^\circ\text{C}}$ 的参考液体(如重蒸馏水)的比重管重量为 W_1 。若测得空比重管的重量为 W_0 则待测液体的密度为:

$$\rho = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times \rho_1^{t^\circ\text{C}}$$

8. 测参考液的重量时,至少必须称取两次以上,即平行进行实验,取其平均值。

9. 测空比重管的重量时,必须先干燥、恒重。

10. 测量乙醇及乙醇含量不同的乙醇水溶液。

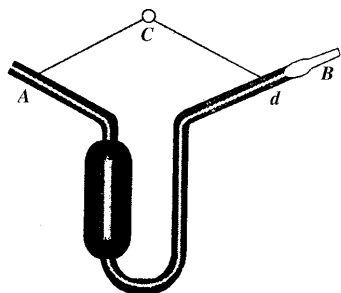


图 2 U 型比重管

数据处理

1. 从手册上查出实验温度时水及乙醇的密度。将所得结果整理并列表。

2. 比较乙醇、水混合物的理论体积和实验结果 并进行解释。

3. 若实验数据较多,可作 $\frac{1}{\rho}$ 对 G_2 图并由截距法求不同组成时的 $\bar{V}_{1,m}$ 和 $\bar{V}_{2,m}$ 。

实验说明

1. 本实验未考虑空气浮力对实验结果的影响。若考虑空气浮力对称量的影响,必须知道物体在真空中的重量与在空气中的重量的关系。若物体在空气中的重量为 W ,在真空中的重为 W_0 ,在空气的密度为 ρ ,物体的密度为 ρ_1 ,砝码的密度为 ρ_2 ,则物体在真空中的重量与在空气中的重量的关系用下式表示:

$$W_0 = W + \rho \left[\frac{W}{\rho_1} - \frac{W}{\rho_2} \right]$$

2. 压力、温度、液体被空气饱和对实验结果都有影响。压力变化对密度测定的影响一般可以忽略,而温度变化对密度测定影响较大,尤其是有机化合物。因此恒温槽温度恒定显得十分重要。液体被空气饱和,使密度测量偏小,对本实验而言,可以不考虑。

3. 若要由实验结果处理获得摩尔过量体积,可用下式计算:

$$V_m^E = \frac{\chi_1 M_1 + \chi_2 M_2}{\rho} - [\chi_1 V_1(l) + \chi_2 V_2(l)]$$

式中 ρ 为溶液的密度, χ_1 、 χ_2 、 M_1 、 M_2 和 $V_1(l)$ 、 $V_2(l)$ 分别为组分 1 和组分 2 的摩尔分数, 摩尔质量和摩尔体积 $\left(V_1(l) = \frac{M_1}{\rho_1^0}, V_2(l) = \frac{M_2}{\rho_2^0} \right)$ 。

思考题

1. 水的密度在 25℃ 附近, 温度每升高 1℃, 其密度减少 2.5×10^{-4} , 乙醇密度受温度的影响是水的三倍, 若密度测量要求绝对误差小于 1×10^{-5} , 则恒温槽的温度必须准确地保持在什么温度范围内?
2. 在实验步骤 3 中, “用滤纸从 A 端吸去管内多余的液体, 使 B 端液面刚好在刻度 S 处, 然后把 A 端的帽套套上, 再套 B 端的套帽。”为什么? 如果先套上 B 端的套帽会有什么结果。

实验 1.1.10 分配系数及平衡常数测定

实验目的

1. 测定碘在四氯化碳和水中的分配系数, 了解物质在两相间的分配情况和分子的状态。
2. 利用分配系数测定碘和碘离子反应的平衡常数。
3. 了解温度对分配系数即平衡常数的影响。

实验原理

在恒定的温度下, 将一种溶质 (A) 溶在两种不互溶的液体溶剂中, 达到平衡时, 此溶质在这两种溶剂中的分配有一定的规律性。如果溶质 (A) 在此两种溶剂中皆无缔合作用, A 在 1, 2 两种溶剂中浓度比 (严格地说是活度比) 将是一个常数。可用下式表示式:

$$K = \frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \quad (1)$$

式中: C_B^α 、 C_B^β 分别为溶质 B 在溶剂 α 、 β 中的浓度; K 为分配系数。

上述公式所表达的规律称为分配定律。

影响 K 的因素有温度、压力、溶质及两种溶剂的性质。若使 K 保持常数, 除温度恒定外, 尚需满足以下两个条件:

1. 溶液的浓度很稀, C_1 、 C_2 都较小, 可以用浓度代替活度。
2. 溶质在两种溶剂中分子形态相同, 即不发生缔合、解离、络合等现象。

如果溶质在溶剂 1 和 2 中的分子形态不同, 分配系数的形式也要作相应的改变。例如溶质 A 在溶剂 1 中发生缔合现象, 即

$$A_n = nA$$

(溶剂 1 中) (溶剂 2 中)

式中 n 是缔合度,表明缔合分子是由 n 个组成的。

则分配系数符合关系式:

$$K = \frac{C_2^n}{C_1} \quad (2)$$

C_1 是 A_n 分子在溶剂 1 中的浓度。

因此,可以计算出溶质在溶剂中的缔合情况。

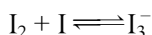
上述例子也可看成 A_n 分子在溶剂 2 中解离,故也可用以研究溶质的解离性质。

在许多情况下,特别是无机离子在有机相和水相中分布时,情况较为复杂。其间不仅有缔合效应,而且金属离子和有机溶剂还可能发生络合作用。此外,溶质在两相的分配还与有机溶剂的性质、溶质浓度、介质酸度、温度等因素有关。

应用分配定律时应注意,如果溶质在任一溶剂中有缔合现象或离解现象,则分配定律仅能适用于在溶剂中分子形态相同的部分。

利用分配定律可以计算有关萃取效率问题。

I_2 溶于含有碘离子 (I^-) 的溶液中 (如 KI), 主要生成 I_3^- , 存在着下列平衡反应:



在假设没有比 I_3^- 更高的络合离子存在时,该反应的解离常数 K_a 近似等于 K_c , 即

$$K_a = \frac{a_{I_3^-}}{a_{I_2} \cdot a_{I^-}} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \cdot \frac{\gamma_{I_3^-}}{\gamma_{I_2} \gamma_{I^-}} \approx \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = K_c \quad (3)$$

这是因为在同一溶液中,离子强度一样 (和电价一样)。在德拜-休克尔公式求算活

度系数适用的范围内, $\lg \gamma_i = 0.512 Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\mu} + 1}$, 可得 $\gamma_{I^-} = \gamma_{I_3^-}$ 。而在水溶液中 $[I_2]$ 很小, $\gamma_{I_2} = 1$, 故 K_c 为一常数。

要在 KI 溶液中用碘量法直接测出平衡时各物质的浓度是不可能的, 因为当用 $Na_2S_2O_3$ 滴定时 I_2 , 平衡向左移动, 直至 I_3^- 消耗完毕, 这时测得的 I_2 量实际上是 I_2 及 I_3^- 量的和。为了解决这个问题, 本实验用溶有适量碘的四氯化碳和 KI 溶液混合振荡, 达成复相平衡。

在实验中, 先求 I_2 在 CCl_4 和 H_2O 中的分配系数 (K_a), 然后将定量已知浓度的 KI 水溶液与含有 I_2 的 CCl_4 溶液在定温下摇动, 待平衡后, 静置分层。分析 CCl_4 层中 I_2 的浓度, 根据分配系数即可算出水层中的浓度, 然后吸取上层水溶液, 用标准液 $Na_2S_2O_3$ 滴定其中的 I_2 总量 (即 $I_2 + I_3^-$), 则可根据下式算得: $[I_3^-]$:

$$[I_3^-] = ([I_2] + [I_3^-]) - [I_2] \quad (4)$$

由于在水层中 I_2 与水中 KI 化合为 I_3^- , 所以溶液中每减少一当量的 I^- , 则生成一当量的 I_3^- , 因此水层中 ($I_2 + I_3^-$) 与原来 [KI] 相同。故

$$[I^-] = ([I^-] + [I_3^-]) - [I_3^-] \quad (5)$$

根据分配系数可以求出水层中 $[I_2]$, 从 (4)、(5) 式可求得 $[I_3^-]$ 和 $[I^-]$, 将上列各值代入 (3) 式, 便能求得平衡常数 K_c 。

仪器药品

恒温槽 1 套,50mL 移液管 3 支,25mL 移液管 3 支,10mL 移液管 3 支,125mL 分液漏斗 6 个,250mL 锥形瓶 4 个,50mL 磨口锥形瓶 6 只,50mL 滴定管 2 支,碘,四氯化碳,0.1mol·dm⁻³KI 溶液,含 0.06mol·dm⁻³I₂ 的 CCl₄ 溶液,标准 Na₂S₂O₃ 溶液,酚酞指示剂,淀粉溶液。

实验步骤

1. 按下表比例,在六个干燥的分液漏斗中先加入水或 KI 溶液,然后再加入含有 I₂ 的 CCl₄ 溶液。

	加水体积 (mL)	加 0.1mol·dm ⁻³ KI 溶液 体积 (mL)	加纯 CCl ₄ 体积 (mL)	加含 0.06mol·dm ⁻³ I ₂ 的 CCl ₄ 溶液体积 (mL)
1	100	0	0	20
2	100	0	10	10
3	100	0	15	5
4	0	100	0	30
5	0	100	10	20

2. 将上述各瓶在恒定温度下经常摇动,加快分配平衡的到达。经一小时后,静置 20min,待二液层完全分层,将下层 (CCl₄) 从分液漏斗中分出,盛入干燥的磨口锥形瓶。由于 CCl₄ 和 I₂ 挥发性较大,最好分出一个样品立刻进行分析。

3. 自小锥形瓶中以移液管移取碘溶液,1、2、3 瓶吸取 10mL,4、5、6 瓶取 20mL,用标准 Na₂S₂O₃ 溶液滴碘的总量。滴定前可在瓶中加入 0.1mol·dm⁻³KI 溶液 10mL,加速滴定时间,滴定后的溶液中含 CCl₄,应加以回收。

4. 从分液漏斗中吸取水层溶液。1、2、3 瓶取 50mL,4、5、6 瓶取 25mL,用标准 Na₂S₂O₃ 溶液滴定其中碘的含量。

数据处理

1. 根据前三瓶的滴定结果,算出水层和 CCl₄ 层中 I₂ 的浓度。再计算其分配系数,求出其平均值。

2. 由滴定结果计算后三瓶 CCl₄ 层中 I₂ 的浓度,并根据分配系数,计算水层中的浓度。

3. 从后三瓶中水层滴定的结果,算出各瓶中碘的总浓度 ([I₂] + [I₃⁻])。

4. 从 2,3 中所得的结果,按 (4) 式计算 [I₃⁻],并根据配制时 KI 的浓度,按 (5) 式计算 [I⁻]。各浓度均以 mol·dm⁻³表示。

5. 将各瓶的 [I⁻]、[I₃⁻] [I₂⁻]数值,代入 (3) 式,平衡常数 K_c,并求其平均值。

思考题

1. 在有 KI 存在下, I_2 在各相中如何分配?
2. 配制表列的溶液时, 哪几个要准确量取, 哪几个可以不要? 所用分液漏斗哪几个要干燥, 哪几个可以不要干燥, 如果全部未烘干如何处理?

实验 1.1.11 无限稀活度系数的测定

实验目的

1. 了解气相色谱仪的基本构造及原理, 掌握实验方法。
2. 应用气液色谱法测定无限稀溶液中溶质的比保留体积和活度系数, 了解它们与热力学函数的关系。

实验原理

在物理化学研究中, 气相色谱有广泛的应用。作为分析手段, 例如测定气-液平衡的各相组成, 反应动力学的时间-组成关系等。由于气液色谱的基本过程是溶质在互不相溶 (气、液) 两相的平衡, 且气相为流动相, 因此可用来测定某些物理化学性质。用气相色谱法测量物理化学性质大致可分为:

一、由测量保留时间研究平衡性质, 例如:

1. 相变性质 - 相变潜热、沸点、蒸气压、液晶及聚合物的相变特性等。
2. 气相的相互作用 - 气体混合物的交叉维里系数。
3. 溶液的相互作用 - 分配系数、活度系数、焓变与熵变、络合常数, 气体溶解度等。
4. 表面相互作用 - 气固吸附系数、液体表面吸附系数。

二、根据色谱峰形研究动态和迁移性质 - 例如气体扩散, 液体扩散, 微孔中的扩散、吸附、脱附速度常数, 表面反应速度常数等。

三、根据保留时间、峰形或峰面积研究其它性质 - 如摩尔质量、表面积、孔径大小分布、液膜厚度、聚合物的结晶度等。

本实验主要介绍用气液色谱法测量无限稀活度系数。

在液体混合物的热力学研究中, 活度系数是最重要和最基本的数据之一, 它用来衡量溶液中某一组分偏离理想性的程度, 而无限稀活度系数对于从事化学、化工的人员都是重要的数据, 可用来设计气液平衡装置, 了解混合过程热力学函数的变化, 检验溶液理论。这是因为用气液色谱能迅速得到大量数据, 同时无限稀条件便于用简单方程进行理论处理。

用气液色谱法测无限稀活度系数的特点是准确、快速、样品用量小, 但操作条件必须严格控制, 如溶剂纯度、单体惰性、进样量, 单体与固定液的比例、柱长、温度等。在选择测

量体系时必须满足以下条件：

1. 溶质与溶剂 (固定液) 必须是二元或准二元液体混合物。
2. 溶质必须易挥发, 在液体混合物中满足无限稀的要求。
3. 溶剂 (固定液) 在所研究的温度下必须有较低的蒸气压, 在实验过程中不至于流失。
4. 载气必须是不溶于或接近不溶于固定液的气体。
5. 溶质和载体在固定液表面不存在任何类型的吸附效应。

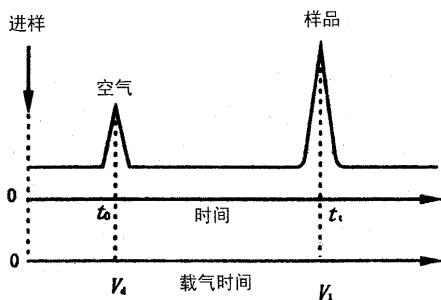


图 1 典型的色谱图

如果满足以上条件, 并严格控制操作条件, 就可准确测得无限稀活度系数, 而用其它方法是非常困难的。

下面介绍测定无限稀活度系数的有关计算公式。

一、比保留体积的确定

典型的对称峰型的色谱图见图 1

其中 V_d 为空气峰出现的时间, V_1 为样品峰出现的时间, 分别称为死时间和样品保留时间, 死时间表示在色谱柱中既不被溶解又不被吸附的物质 (如空气) 在色谱柱后出现浓度极大值的时间, 若色谱柱内气体的平均流速为 $\bar{u}$, 则死体积为

$$V_A = \bar{u} t_A$$

样品的保留体积为

$$V_R = \bar{u} t_R$$

流速的测量与流速计的温度有关, 流速计的温度并不要求与柱温一致, 如果把流速温度 T 时测出的流速换算为柱温 T 时的流速, 则得净保留体积。

$$V_N = V_R - V_A = \bar{u} (t_R - t_A) \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

也可以把流速计温度时测得的流速换算至 0°C , 净保留体积与色谱柱内固定液的含量有关, 把净保留体积除以固定液的质量, 再换算至 0°C , 得到比保留体积。

$$V_g = \frac{V_N}{W_1} \times \frac{273.2}{W_1 T_0} = \bar{u} (t_R - t_A) \frac{273.2}{W_1 T_0} \quad (2)$$

比保留体积的含意是在柱温下固定液为单位质量时溶质的净保留体积, 而这个体积是以一个维持在 0°C 的流速计来测量的, 在热力学意义上, 比保留体积与溶质、固定液、温度有关, 而柱压所使用的载气对比保留体积影响较小。

实际上 $(t_R - t_A)$ 可从一不被溶解的溶质出现的峰至待测溶质出现的峰所经历的时间来测定。要得到 V_N 或 V_g , 必须知道载气在色谱柱的平均流速 $\bar{u}$, 在实验中通常采用皂膜流速计准确测得柱出口流速 u_0 , 为此必须找出 $\bar{u}$ 与 u_0 的关系。

在色谱柱内, 压力不是一个常数, 沿柱长有一压力梯度, 设柱进口压力为 P_1 , 出口压

力为 P_0 , V 为气体的线速度, V_0 是柱出口的气体线速, x 是色谱柱的轴向坐标, L 为柱长。因柱内气体线速与柱内压力梯度成正比, 所以

$$V = -C \frac{dP}{dx}$$

C 为比例常数。

若色谱柱内径均匀, 在等温时 $VP = V_0 P_0$

所以

$$\begin{aligned} \frac{V_0 P_0}{p} &= -C \frac{dP}{dx} \\ dx &= -\frac{CP}{V_0 P_0} dP \end{aligned} \quad (4)$$

根据线速度定义

$$V = \frac{dx}{dt} \quad dt = \frac{dx}{V}$$

积分得

$$t = \int_0^L \frac{1}{V} dx$$

把 (3), (4) 代入上式得

又因

$$L = \int_0^L dx = \int_{P_1}^{P_0} \frac{CP}{V_0 P_0} dP = \int_{P_0}^{P_i} \frac{CP}{V_0 P_0} dP = \frac{C}{2V_0 P_0} (P_i^2 - P_0^2)$$

故平均线速

$$\text{令} \quad j = \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{P_i}{P_0}\right) - 1}{\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^3 - 1}$$

则

$$\begin{aligned} \bar{V} &= V_{0j} \\ \bar{u} &= u_{0j} \end{aligned}$$

若出口流速以皂膜流速计测量, 则对还需进行出口温度下饱和水蒸气压的校正, 即乘

以校正因子 $\frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0}$, P_{H_2O} 为皂膜流速计温度下的饱和水蒸气压。

$$\bar{u} = u_0 \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} j$$

代入 (1) 式和 (2) 式得

$$\begin{aligned} V_N &= u \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} j (t_R - t_A) j \frac{T}{T_0} \\ V_g &= \frac{u_0}{W_1} \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} j (t_R - t_A) \frac{273.2}{T_0} \end{aligned} \quad (5)$$

二、比保留体积与无限稀活度系数 γ_0 的关系

在柱温下, 样品在柱的出口出现高峰时 (若峰形对称, 即对应于峰顶出现的时间), 表

明溶质已有一半以蒸气通过,其量为 $V_R C_g V_R$,其余一半留在柱中,即在柱的气相空隙 V_A (死体积) 和液相体积 V_L 中,其量为 $V_A C_g + V_L C_L$, C_g 、 C_L 分别为溶质在气相和液相的平均浓度 (单位体积的摩尔数)。

$$V_R C_g = V_A C_g + V_L C_L$$

$$V_R = V_A + V_L \frac{C_L}{C_g}$$

设 $\frac{C_L}{C_g} = K$, 即为溶质在液、气二相中的分配系数。

则,

$$V_R = V_A + K V_L$$

$$K = \frac{V_R - V_A}{V_L} \quad (6)$$

设 X 和 Y 分别为溶质在液相和气相中的摩尔分数,气相总压为 P ,溶质在柱温时的饱和蒸气压为 P^0 ,当气相服从理想气体状态,液相为非理想溶液,气相达平衡时。

有

$$YP = X\gamma P^0$$

$$\gamma = \frac{YP}{\chi P^0} \quad (7)$$

γ 即为溶质在溶液中的活度系数。

根据定义

$$K = \frac{C_L}{C_g} = \frac{\left(\frac{n_{1,L}}{V_L}\right)}{\left(\frac{n_{1,g}}{V_A}\right)} = \frac{\chi \frac{n_L}{V_L}}{Y \frac{n_g}{V_A}}$$

式中 $n_{1,L}$ 和 $n_{1,g}$ 分别为溶质在液相和气相中的摩尔数, n_L 和 n_g 分别为液相和气相中的总摩尔数。

在柱温 T 时

$$PV = n_g RT \quad (8)$$

$$\frac{Y}{X} = \frac{1}{K} \cdot \frac{n_L}{V_L} \cdot \frac{RT}{P}$$

将 (6) 式与 (8) 式代入 (7) 式得

$$Y = \frac{1}{K} \cdot \frac{n_L}{V_L} \cdot \frac{RT}{P} \cdot \frac{P}{P^0} = \frac{1}{\frac{V_R - V_A}{V_L}} \cdot \frac{n_L}{V_L} \cdot \frac{RT}{P^0} = \frac{RT}{\frac{V_R - V_A}{n_L} \cdot P^0}$$

若溶质在固定液中的浓度可视为无限稀,即 $n_L \rightarrow 0$,可认为液相中只 n_L 有固定液组分,其摩尔质量为 M ,溶质在无限稀时的活度可表示为

$$\gamma^0 = \frac{RT}{\frac{(V_R - V_A)}{V_L} \cdot MP^0} = \frac{RT}{\frac{V_N}{W_L} \cdot MP^0} = \frac{273.2R}{\frac{V_N}{W_L} \cdot \frac{273.2}{T} MP^0} = \frac{273.2R}{V_g MP^0} \quad (9)$$

三、 V_g 和 γ^0 与热力学函数的关系

将 (9) 式取对数,得

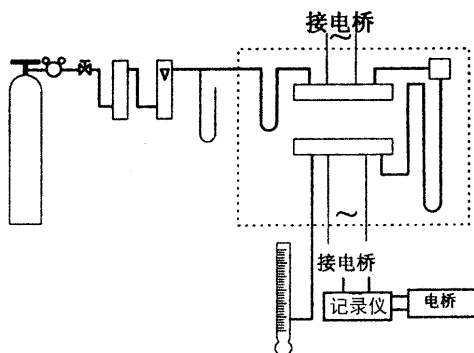


图2 气相色谱装置图

$$\ln V_g = \ln \frac{273.2R}{M} - \ln P^0 - \ln \gamma^0$$

再对 $\frac{1}{T}$ 作微分：

$$\frac{d \ln V_g}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{d \ln p^0}{d \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{d \ln \gamma^0}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H_V}{R} - \frac{(\widetilde{H}_2 - \widetilde{H}_1)}{R}$$

式中： ΔH_V 为温度为 T 时溶质的摩尔气化热； $\widetilde{H}_1$ 为纯溶质的摩尔焓； $\widetilde{H}_2$ 为溶液中溶质的摩尔焓， $(\widetilde{H}_2 - \widetilde{H}_1)$ 为溶质的偏摩尔混合热。

仪器与药品

热导型气相色谱仪 1 套，可利用气体进样六通阀的连接处接一预饱和器及一水银压差计（或精密压力计），气压计 1 台，真空泵 1 台， $10\mu\text{L}$ 微型注射器 1 支，停表 2 只，红外灯 1 个。角鲨烷（色谱固定液），环己烷，乙醚（分析纯），苯，丙酮（分析纯），甲基环己烷，正己烷，甲苯，101 白色单体或 101 硅烷化白色单体。

实验步骤：

1. 配制以角鲨烷为固定液的色谱柱。称取一定量的角鲨烷，在蒸发皿中加入适量乙醚以稀释角鲨烷（按角鲨烷，单体为 25:100）称取单体，倒入蒸发皿，在红外灯下缓慢加热，使溶剂蒸发，在蒸发过程中要严防固定液和单体丢失。

2. 装填色谱柱，将已蒸发干燥涂好固定液的单体装入已洗净并干燥的色谱柱中，色谱柱长一般为 $1 \sim 1.5\text{m}$ ，柱管直径 $3 \sim 5\text{mm}$ ，装柱前先在柱管一端塞以少量玻璃棉，接上真空泵抽空系统，不断从柱另一端加入单体，同时不断振动柱管，以减小死体积，填满后塞以少量玻璃棉，准确记录装入色谱柱固定液的重量。

以同样方法装填预饱和柱，预饱和柱的作用是为补偿实验时色谱柱中固定液的流失。

3. 按图 2 装配仪器，气路连接完毕后首先检查系统是否漏气，然后堵死柱出口，观察

柱前流速计是否指示流速为零的位置,若流速计指示为零,表示气路气密性良好,否则,表示有漏气,必须仔细用肥皂水检查各接头处,直至不漏气为止。

4. 在气源接通色谱仪气路后,开启电源开关及各单元电路开关,调节热导电流。一般用氢气作载气时电流可选 $160 - 180\text{mA}$,用氮气作载气时电流可选 $100 - 120\text{mA}$,柱温高时,电流宜小,柱温控制在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$,待记录仪基线稳定后便可开始进样。

5. 用微型注射器分别注射正己烷、环己烷、苯、甲基环己烷、甲苯,每次进样时注入一定量空气。在操作中,常先作“预进样”,观察峰形,直至峰形接近对称后才开始正式进样,每次进样均应记录柱温、皂膜流速计温度,柱前压、大气压,并测量柱后流速。

6. 保留时间的测定,从理论上可以证明,保留时间应等于色谱峰重心出现的时间,峰形对称时,色谱峰顶出现的时间就是保留时间,然而色谱峰往往不太对称,那么把色谱峰近似看成三角形,其重心位于中线距离底边三分之一处,因此色谱重心也约在峰高三分之一处。见图 3。

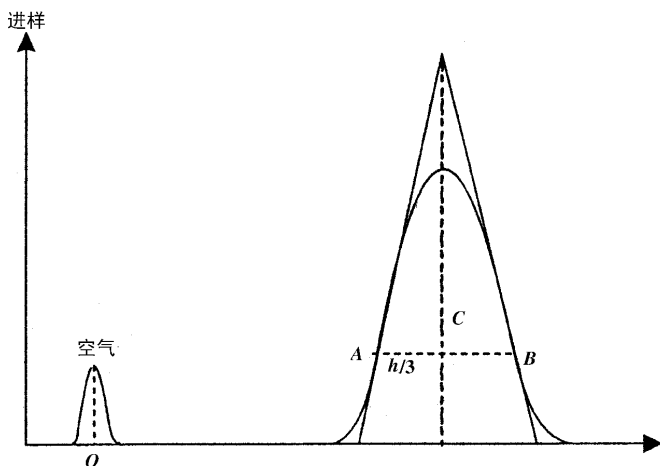


图 3 保留时间的测定

测定 $t_R - t_A$ 可用两个停表,空气峰出现时同时开始计时,分别在 A, B 点停止,时间分别为 t_{0A} 及 t_{0B}

$$t_R - t_A = \frac{t_{0A} + t_{0B}}{2}$$

选择点 A ,以接近峰高三分之一处为宜,这样可消除峰形略微不对称引起的误差。

注意:当用氮气作载气时,空气出峰的方向与样品出峰的方向相反。

每个样品重复两次, $(t_R - t_A)$ 误差不超过 1%。

7. 升高柱温,测不同柱温下的 V_g ,以计算 $(\overline{H}_2 - \overline{H}_1)$,柱温可以 5°C 间隔变化,至少作五个温度。

8. 为检查实验过程中固定液是否流失,可在实验结束后从色谱柱中倒出单体称量,然后放入马福炉中灼烧,根据灼烧前后重量求出单体中所含固定液重量与原装填量比较。

数据处理

1. 将所测数据列表。
2. 分别根据式 (5) 和 (9) 计算各溶质在不同温度下的 V_g 和 r^0 并列列表。表中要列出计算过程所用相应数据如 P^0, P_{H_2O}, j 等。
3. 作各溶质的 $\ln V_g - \frac{1}{T}$ 图,求 $(H_2 - H_1)$ 。

思考题

1. 各实验条件如柱温、流速、大气压、柱前压、室温等对本实验所测的 V_g 及 r^0 有何影响?
2. V_g 与相对挥发度有何关系?
3. 从实验装置及进样量与固定液量的关系讨论为尽可能达到溶质无限稀可采取那些措施?
4. 保留时间测定也可用下式

$$t_R - t_A = t_{OA} + \frac{t_B - t_A}{2}$$

显然它与 $T_R - T_A = \frac{t_{OA} + t_{OB}}{2}$ 完全等同,只是同时计时操作上不同,请讨论从计时误差考虑,那个为好?

5. 是否一切溶液均可用色谱法测定溶质的 V_g 及 r^0 ?

实验 1.1.12 双液系气-液平衡相图

实验目的

1. 在常压下利用气液平衡仪,测定乙醇-环己烷体系气液平衡温度及气液相的组成,由此绘制体系的 $T-X$ 相图。
2. 由所绘相图确定恒沸点和恒沸组成。

实验原理

一个完全互溶系的沸点-组成图,表明在气、液相平衡时,沸点与两相组成间的关系,它了解物系的规律性和精馏过程,有很大实用意义。如求精馏装置的理论塔板数,需要准确的气液平衡数据。而工业上大量重要的物系平衡数据,往往是由实验直接测定的。

在恒压下完全互溶双液系的沸点与组成关系有下列三种情况:

1. 溶液沸点介于两纯组分之间,如苯与甲苯 图 1 表示沸点介于两纯组分沸点之间体系的 $T-X$ 图。

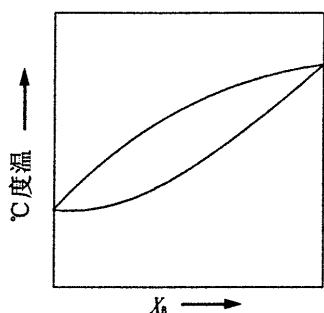


图 1

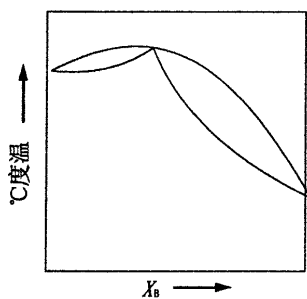


图 2

2. 溶液有最高恒沸点,如丙酮与氯仿 图 2 表示有最高恒沸点体系的 $T-X$ 图。

3. 溶液有最低恒沸点,如环己烷与乙醇,图 3 表示有最低恒沸点体系的 $T-X$ 图。

$t_{A0} L t_{B0}$ 代表液相线, $t_{A0} g t_{B0}$ 代表气相线。等温的水平线段和气液相线的交点表示在该温度时互成平衡的两相的组成。绘制 $T-X$ 图的简单原理如下: 当总组成为 X 的溶液开始沸腾时组成为 Y 的气相开始生成。若气相量很少, YX 二点即代表互成平衡的气液两相组成,继续蒸馏,气相量逐渐增多,沸点沿虚线上升,气液两相组成分别在气相线和液相线上,沿箭头指示方向变化。当两相组成达到某一对数值 X' 和 Y' ,维持两相的量不变,则体系气液两相又在此组成达成平衡,而两相的物质数量,按杠杆原理分配。

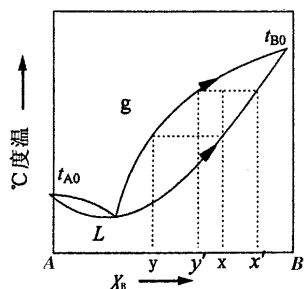


图 3

从相律来看,对两组分体系,当压力恒定时,在气液两相共存区域中,自由度等于 1,若温度一定,气液两相组成也就确定。当总组成一定时,由杠杆原理知道两相的相对量也就一定。反之,在一定的实验装置中,利用回流的方法保持气液两相相对量一定,则体系温度恒定。待两相平衡后,取出两相的样品,用物理方法或化学方法分析两相的组成,给出在该温度下气液两相平衡组成的坐标。改变体系的总组成,再如上法找出另一对坐标点,这样测得若干对坐标点,分别按气相点和液相点连成气相线和液相线,即得 $T-X$ 平衡相图。

本实验用回流冷凝法测定环己烷、乙醇溶液在不同组成时的沸点,液体的沸点是指液体的蒸气压和外压相等的温度。在一定的压力下,纯液体的沸点有确定值,双液系的沸点不仅与外压有关,而且还与双液系中两种液体的相对含量有关。由于在沸腾时常易发生过热现象,而在气相中又易出现分馏效应,所以要准确测定沸点并非容易。实际上所用沸点仪的种类很多,但基本设计思想均是为了防止过热现象与分馏效应的发生。本实验所用沸点仪如图 4 所示。是一只带有回流冷凝管的长颈圆底烧瓶,冷凝管的底部右下方有一收集气相冷凝液的小室 D ,还有一高出 D 小室底部的毛细管 H 与烧瓶底部相通,使气

相冷凝液不与蒸汽部分相遇,从而减少气相的分馏效应。液相样品通过烧瓶支管 L 抽取。图中 E 是一根电热丝,直接浸在溶液中加热溶液,这样可以减少溶液沸腾时的过热现象,同时也防止了暴沸。温度计的安装位置是:使水银球一半浸在液面下,一半露在蒸汽中,并在水银球的外围套一小玻管 C ,这样,溶液沸腾时,在汽泡的带动下,使气液不断地喷向水银球而自玻管上端溢出,另外小玻管 C 还可减少周围环境对温度计读数可能引起的波动。使测得的温度较能代表气液两相平衡时的温度。

因环己烷、乙醇的折光率相差较大,并且用折光率法测其组成所需样品量较少,所以本实验用阿贝折光仪测定气液两相的折光率值。阿贝折光仪的原理及使用方法见(大学化学实验—基本知识与技术(上) 3.15.3 折射率的测定)。

折光率是物质的一个特征数值,溶液的折光率与组成有关,因此测定一系列已知浓度的溶液折光率。作出一定温度下该溶液的折光率—组成工作曲线,用内插法可得这种未知溶液的组成。

物质的折光率与温度有关,大多数液态有机化合物的折光率的温度系数为 -0.0004 (温度每升高 1°C ,折光率降低 4×10^{-4}),因此在测定时应将温度控制在指定值的 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 范围内,才能将这些液体样品的折光率准确到小数点后 4 位。对挥发性溶液或易吸水样品,加样品时动作要迅速,以防止挥发或吸水,影响折光率的测定结果。

仪器与药品

阿贝折光仪 1 台,超级恒温槽 1 套,沸点仪 1 套,温度计 $50-100^\circ\text{C}$ 最小分度 0.1°C 1 支,调压变压器 (0.5KVA) 1 台,循环水泵 1 台,水浴锅 1 个,升降台 1 个,毛巾 1 条,取样瓶 1 套,50mL 量筒 1 个,玻璃漏斗 1 个,擦镜纸,滴管若干。

摩尔分数为 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9 的环己烷—乙醇标准溶液,12 个不同浓度的待测环己烷—乙醇溶液。

实验步骤

1. 检查带有温度计的木塞是否塞紧,用浆状石膏将瓶口封好,加热用的电热丝要靠近容器底部的中心,温度计水银球的位置要高于电热丝 2cm 左右。

2. 从支管 L 加入待测溶液 30mL,打开冷却水,接通电源,调节电压为 20V (视每一沸点仪的电热丝而调节电压值,但切不可将电压值超过 30V) 当液体沸腾后,调节冷却水的流量,使蒸汽在冷凝管回流高度不超过 2cm。如此沸腾一段时间,冷凝液不断淋洗小室 D 中的液体后,经毛细管 H 又回流至烧瓶底部。待毛细管中出现均匀小泡状冷凝液往烧瓶底部回流后,开始记录温度计读数,每间隔 3—5min 读一次读数,直到三次读数相差 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 后,可认为气液两相已达平衡。

3. 切断电源,停止加热,在烧瓶下边放水浴锅一个,用冷却水缓缓淋洒圆底烧瓶,使烧瓶中液体冷却至室温。(注意:冷却水不要沾洒到调压变压器及带电物体上,冷却后用毛巾把烧瓶外的水擦干净)。

4. 从小室 D 取出气相冷凝液加入阿贝折光仪,测出折光率。再从小室 D 取一次气相冷凝液重复上述步骤,应使各次测量的折光率值之间的差值不超过 ± 0.0002 ,否则再取

样测量,然后从支管中吸取烧瓶中液体加入阿贝折光仪测出折光率。再从支管中吸取液体作一次平行实验。同样应使各次折光率的测量值不能超过 ± 0.0002 。取测量值的平均值。测量完毕后,从支管处将样品倒回原来的试剂瓶。

5. 依次测定 12 个待测溶液,测定结束清理仪器,恢复原状。

6. 绘制环己烷-乙醇溶液的折光率-组成工作曲线,用阿贝折光仪分别测定已配制好的含环己烷为 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9 环己烷-乙醇溶液和分析纯环己烷,分析纯无水乙醇的折光率。以标准环己烷-乙醇溶液的组成(为横坐标)对测得的相应溶液的折光率(为纵坐标)作图,即得折光率-组成工作曲线。(此步可以穿插在测定各个待测溶液的沸点及折光率之间进行。)

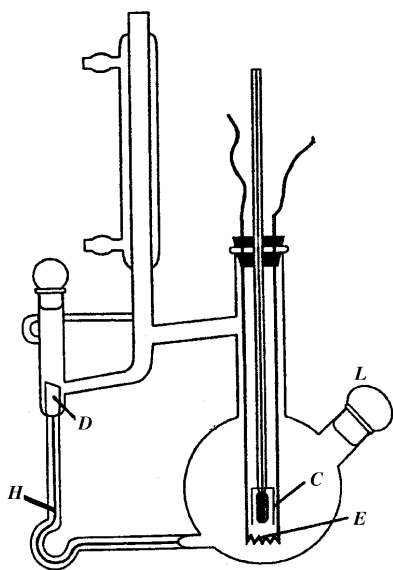


图 4 沸点仪

数据处理

1. 将测得的标准环乙烷-乙醇溶液折光率列表,并且用坐标纸绘出折光率-组成工作曲线。
2. 将测得的待测溶液的沸点及气相、液相折光率列表。
3. 溶液沸点的校正。

(1) 由于全浸式水银温度计不能全部浸没在被测体系中,则露出部分与被测温度不同,必须进行露茎温度校正。其公式如下:

$$\Delta T_{\text{露}} = Kn (T_{\text{测}} - T_{\text{辅}})$$

式中 K 为 0.00016,是水银对玻璃的相对膨胀系数, n 为露出于被测体系之外的水银柱长度,称露茎高度,以温度差值表示, $T_{\text{测}}$ 为测量温度计读数; $T_{\text{辅}}$ 为辅助温度计的读数。经露茎校正后的沸点 $T_{\text{露校}}$ 为:

$$T_{\text{露校}} = T_{\text{测}} + \Delta T_{\text{露}}$$

$T_{\text{露}}$ 、 $T_{\text{测}}$ 、 $T_{\text{辅}}$ 均为绝对温度。

(2) 校正大气压对沸点的影响

应用特鲁顿规则及克劳修斯-克拉贝龙公式可得溶液沸点因大气压变动的近似校正

$$\text{公式 (当 } 760 - P \text{ 足够小时)} \quad \Delta T_{\text{压}} = \frac{RT \Delta P}{21 P} = \frac{RT_{\text{露校}}}{10} \cdot \frac{760 - P}{760}$$

式中 $\Delta T_{\text{压}}$ 为室内大气压对沸点的校正值;

P 实验前后室内大气压平均值;

经以上两项校正,得一大气压下的溶液正常沸点为:

$$T_{\text{正常}} = T_{\text{露校}} + \Delta T_{\text{压}}$$

4. 用内插法从工作曲线上查出平衡时各待测溶液的气相,液相组成,并将组成及校正后的正常沸点,列表。

5. 作出环己烷-乙醇的气液平衡相图。并由图确定最低恒沸点和最低恒沸组成。

思考题

1. 分析那些因素给实验带来误差,并分析实验结果。
2. 在本实验中,气液两相是怎样达成平衡的?
3. 平衡时,气液两相温度应该不应该一样?实际是否一样?怎样防止温度的差异?
4. 请用克劳修斯-克拉贝龙公式估算因大气压偏高 1mm Hg 所引起沸点的系统误差是多少?
5. 按所得相图,讨论此溶液蒸馏时的分离情况。
6. 在室温下测定折光率,存在什么问题?

实验 1.1.13 合金相图

实验目的

用热分析法测绘 Sn-Bi 二元低共熔体系的相图

实验原理

相图是多相体(二相或二相以上)处于相平衡状态时体系的某种物理性质对体系的某一自变量作图所得的图形(体系的其它自变量维持不变),二元和多元体系的相图常以组成为自变量,其物理性质则大多取温度。由于相图能反映出多相平衡体系在不同条件下的相平衡情况,因此研究相体系的性质,以及多相平衡情况的变化(例如冶炼钢铁和其他合金的过程,石油工业分离产品的过程),都要用到相图的知识。

左图是一个典型的二元简单低共熔物相图。 A 、 B 表示二个组分的名称,纵坐标是温度 T ,横坐标是组分 B 的百分含量 $B\%$,在 abc 线以上,体系只有液相存在,在 ecf 线以下,体系有两个固相(晶体 A ,晶体 B)存在,在 ace 所围的面积中有固相 A 及液相共存,在 bcf 所围的面积中也是一个固相(B 晶体)和一个液相共存, c 点有三相(晶体 A ,晶体 B 和饱和熔化物)共存。

测绘相图就是要将图中这些分离相区的线画出来,常用的实验方法是热分析

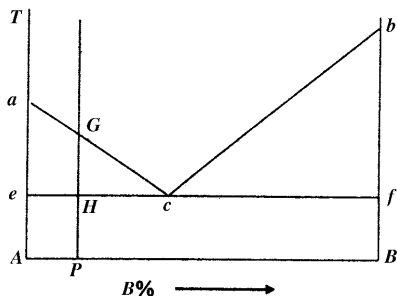


图 1 二元低共熔体系相图

法。

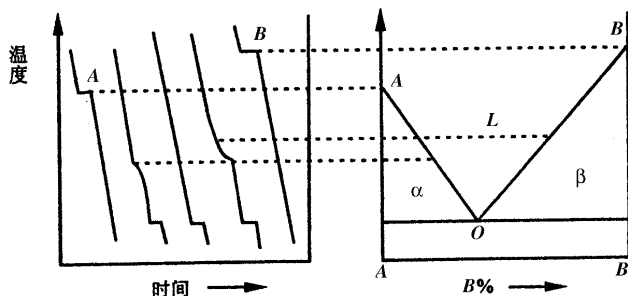


图 2 根据步冷曲线绘制相图

热分析法,所观察的物理性质是被研究体系的温度。将体系加热熔融成均匀液体,然后令其冷却,每隔一定的时间记录温度一次,以温度对时间作图所得曲线称为步冷曲线,图二是二元金属体系的步冷曲线。

当一定组成的熔化物冷却时,最初温度随时间逐渐下降达到相变温度时,一种组分开始析出,随着固体的析出而放出凝固潜热,使体系冷却速度变慢,步冷曲线的斜率发生变化而出现转折点,转折点的温度即是相变温度。继续冷却过程中,某组分析出的量逐渐增多,而残留溶液中的量则逐渐减少,直到低共熔温度时,液相达到低共熔组成,两种组分同时互相饱和,两种组分的晶体同时析出,这时继续冷却温度将保持不变,步冷曲线出现一水平部分,直到全部溶液变为固体后温度才开始降低。水平停顿温度应为最低共熔点温度。

如果体系是纯组分,冷却过程中仅在其熔点出现温度停顿,步冷曲线的水平部分就是纯物质的熔点。图 3 (b) 是图 1 中组成为 P 体系的步冷曲线,则点 2,3 分别相当于图 1 的 G 、 H 。因此取一系列不同组成的体系,作出它们的步冷曲线求出其转折点,即能画出相图(对复杂的相图还要配合其它方法才可画出),但在实验过程中有时会出现过冷现象,这时必须外推求得真正的转折点如图 3 (c) 所示。

本实验采用热电偶温度计或铂电阻温度计测量体系温度,热电偶温度计的工作原理参阅(大学化学实验—基本知识与技术第四章(4.1.2.4)“热电偶温度计”部分。

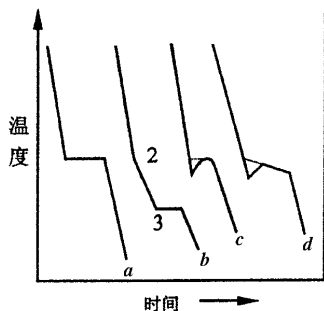


图 3 二组份体系步冷曲线

a. 纯组分步冷曲线 b. 二组分步冷曲线 c, d 过冷现象及其折点的求法

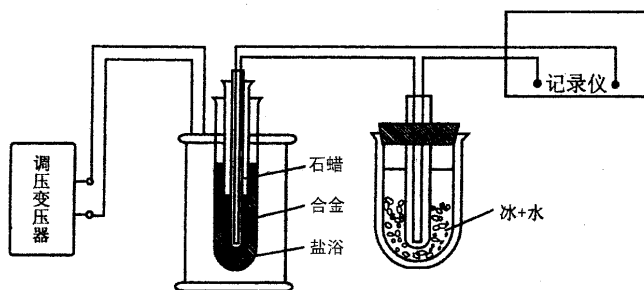


图 4 仪器装置图

仪器与药品

立式加热电炉 2 只；

调压变压器 (1KW) 2 台；

杜瓦瓶 1 个；

电子电位差计 1 台；

焊接装置 (共用) 1 套；

样品管 12 只, 铜丝, 康铜丝, 测定样品纯 Sn 和 Bi, 含 Sn 10%, 20%, 30%, 42%, 60%, 70%, 80% 的 Sn-Bi 合金, 含 Cd 40% 的 Cd-Bi 合金, 含 Sn 63% 的 Sn-Pb 合金, 含 Bi 55% 的 Bi-Pb 合金, 食盐, 液体石蜡, 碎冰、瓷套管等。

方法 (一)

实验步骤

1. 热电偶的校正：

校正热电偶的方法通常有二种, 一是用标准热电偶与待测热电偶对比, 另一种是用纯物质的相变温度来校正。本实验采用的铜康铜电偶可采用以下允许物质的相变温度来校正, 锡的熔点 232°C , 铋的熔点 271°C , Bi-Pb 合金 55.5% Bi 熔点 124°C , Sn-Pb 合金 63% Sn 熔点 183°C , Cd-Bi 合金 40% Cd 熔点 146°C 。

测定上述物质熔点的方法是测绘其步冷曲线, 从步冷曲线上求得相变的读数, 以此读数对已知的相变温度作读数-温度图, 此即热电偶的工作曲线。

在实验中采用双笔记录仪与热电偶配套, 同时使用两对热电偶和记录仪的红、蓝两笔组成两支温度计, 对与红、蓝两记录笔相连的两对热电偶都用上述标样作步冷曲线进行校正。

2. 步冷曲线的测绘

将外套管中的食盐未研碎, 置入已配好的金属 (或合金) 样品管并保持疏松状态, 盐浴

的高度以高于金属表面 1cm 为宜。将外套管夹好,垂直放入加热炉中,使盐浴上端恰好与炉口平齐,不可过高或过低(此时样品管口应略高于外套管,如果过低则应于外套管中加食盐使样品管高于外套管),安放适当后,盖上炉盖,将热电偶测量端插入样品管玻璃套管内,另一端插入已放满碎冰和水的杜瓦瓶中,如图 4:

将立式加热电炉所接调压器调至所需电压(视加热炉具体情况而定,通常不超过 120V)开始加热。

将记录笔安好(用手左右推动两笔不发生相碰时即可,否则需要重新安放),插上记录仪电源插头,开启其电源,记录议笔 1 笔 2 开关,确定两笔所接的电偶及样品,纸速选在 $1 \times 120 \text{ mm/h}$ 。观察升温曲线,对于纯物质或共熔物当升温曲线出现平台再上升后,可轻轻搅动热电偶套管,如金属全部熔化则可搅动自如,且曲线一直上升,高过平台 2~3cm 时可停止加热,变压器回零,将样品管连同外套管一起升出炉外,让其自然冷却,记录仪自动记录降温曲线,(冷却时不再搅动否则影响冷却速度造成人为误差),应记录至平台以下。

测完纯金属样及合金标样后,再测定 $\text{Bn}-\text{Bi}$ 合金样品:含 $\text{Sn}\%$, 20%, 30%, 40%, 60%, 70%, 80% 样,若时间不够可由两笔合作测定上述样品,时间充裕则应作平行测定。注意 测 $\text{Sn}-\text{Bi}$ 各组成样品时,温度升至合金完全熔化后要充分搅拌使体系均匀,升至炉外后仍继续搅拌,直至温度开始下降方可停止搅拌,使之自然冷却直至共熔温度以下,停止记录,并将样品管提出盐浴,不要让样品管在盐浴中反复加热,否则易使试管破裂)。

结果处理

1. 由步冷曲线查出红笔、蓝笔的 $\text{Bi}, \text{Sn}, 124^\circ\text{C}, 183^\circ\text{C}, 146^\circ\text{C}$ 样品平台读数,表列温度-读数数据,以温度为横坐标,读数为纵坐标在方格纸上作热电偶校正曲线图。
2. 从步冷曲线上找出各 $\text{Sn}-\text{Bi}$ 合金的转折点,平台读数,表列、组成、第一、第二转折点读数,并注明红(蓝)笔。
3. 上述各组成转折点读数于校正曲线上找出对应的温度,表列组成,转折点平台温度数据。
4. 以温度为纵坐标,组成为横坐标制作相图。

附 热电偶制备方法:

1. 取一段 80cm 左右的铜丝和长度相同的康铜丝,用砂纸将两端(约 1cm 长)擦净,将两条线平行放置后用钳子拧合其一端(擦净处)约 0.5cm,如图接线:
2. 先将可调变压器回零再插上电源,将电压调至 20~24V,接通开关,用胶把钳夹紧铜-康铜拧合端将其末端轻碰石墨块,产生电弧,立即移开。(注意勿使钳子接触石墨块)若末端熔化成一光滑小球,焊接成功,否则重复上述操作直到成功为止。焊接时一定要注意安全,手不能接触导电部分,以免触电。

3. 一端焊好后,从另一端将双孔瓷管串入两金属丝约 20cm 后,改串单孔瓷导管直至仅留 3~5cm,串入几个双孔瓷管,最后 1cm 两条金属丝再拧合同上进行焊接,将铜丝从中部剪开,接上两条导线,导线的两端接到测量装置(电子电位差计)焊好的两端分别插入两玻璃套管中,并滴入数滴液体石蜡,双孔瓷套管多的一端作为测试端接电位差计正

端,另一端插入冰水瓶中,接负端。

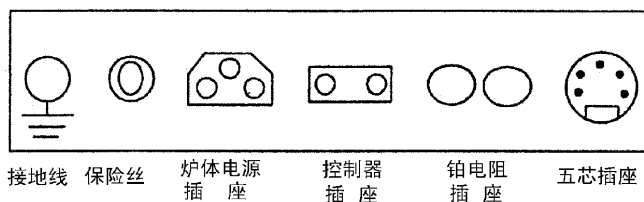
方法(二)

仪器和药品

JXL-2 金属相图实验炉 1 台,铂电阻温度计 1 支,微电脑温度控制器 1 台,样品管 7 支,纯锡,纯铋,含锡 10%,20%,30%,42%,60%,70%,80% 的锡铋合金,不锈钢温度计套管 7 只,塞子 7 只。

实验步骤

1. 按下图连接好炉体电源线(地线钩片拧在接地线上),控制器电源、铂电阻(注:引线中二根蓝色线合并在一起接在接线柱上),控制器插头(5 芯),拨码开关设置为“000”。



2. 装好样品,加入石墨粉,并在玻璃管中插入不锈钢套管,放入炉体内。
3. 将炉底暗开关拨到“OFF”位置。
4. 校对室温:铂电阻放在炉体外,接通电源 2min 后观察数码管温度是否符合室温。
5. 将铂电阻插入不锈钢套管中。
6. 按照上述升温方法来设置拨码开关值大小。
7. 按下复位键,加热灯亮,转动炉体上黑色电位器,可改变电压表的数值(即加热电压)。

8. 当温度达到最高温度时,迅速拔出橡皮塞,用玻璃棒搅拌玻璃管里面的样品,但动作要轻,防止把玻璃管弄破,然后重新塞上橡皮塞。(也可提起玻璃管左右倾斜摇晃几次)

9. 待温度降到需要记录的温度值时,按四次定时键,数码管显示“60”秒,即 60 秒报时一次,操作人员可开始记录温度值。

10. 当温度降到“平台”以下,停止记录。例如锡铋合金“平台”为 138℃。

11. 用同样方法将其余不同组成合金的步冷曲线全部测出。

注意事项

1. 金相炉工作时应放在耐火的材料上(瓷砖、防火板)防止火灾事故,工作时,操作人员不能离开。

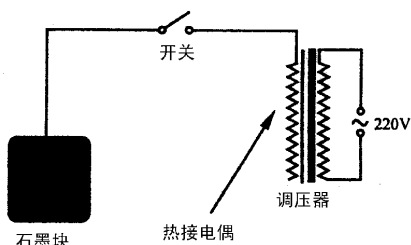


图 4 焊接热电偶装置图

- 2. 测试时,如果发现温度超过 400℃ 还在上升,应立即抽出铂电阻放在炉外冷却,随后也抽出玻璃管冷却,排除故障后再通电。(铂电阻最高温度为 500℃,玻璃管最高温度为 800℃)。
- 3. 金相炉控制器的五芯插头应缺口向下,对准炉体后的五芯插座的凸起插入。
- 4. 炉底暗开关在“ON”时,炉子升温已不受控制器的控制了,如不注意显示的温度,炉子升温会超过 500℃ 烧坏铂电阻及玻璃管。所以炉底保温开关可根据实验是否需要保温,决定开关通否。
- 5. 测试结束后,拨码开关应置于“000”。铂电阻取出来放在炉体外冷却。

附录：

炉体升温的两种方法

- 1. 一次快速升温到位,通电后,加热灯亮时,转动炉体上黑色旋钮,在最高电压下加热,拨码开关数值对应最高温度的数值如下表

表 -1 室温 26℃。

拨码开关数值	最高温度数值℃
100℃	200~230℃
120℃	230~260℃
140℃	260~280℃
160℃	300~320℃
180℃	320~340℃
200℃	340~360℃

- 炉体升温受室温,炉体温度,试样成份,气流大小,电压高低等影响,操作时稍加修正。
- 2. 升温过程中,转动炉体上黑色电位器,逐渐减少加热电压来减少热惯性,例如 要求升温到 320℃,拨码开关设置 299℃。从室温开始升温,加上最高电压升温,当显示温度达到 150℃ 时,减少电压为 100V,到 250℃ 时电压减为 50V,升温到 299℃ 时,自动停止加热,热惯性上冲到 320℃ 左右。
 - 3. 升温超过要求值处理方法 :一手提出玻璃试管在空气中冷却,另一手用练习本拍打炉口 30~50 次,然后把玻璃管放入炉内试试。

数据处理

- 1. 根据测得的步冷曲线数据,以温度为纵座标,组成为横坐标绘制 Sn - Bi 合金相图。

思考题

- 1. 观察各步冷曲线的形状,从相律进行讨论。

2. 冷却速度是否愈慢愈好。

实验 1.1.14 DTA 法绘制二元体系固液平衡相图

实验目的

1. 应用 DTA 法绘制二组分体系相图；
2. 掌握差热分析仪的基本原理和使用方法。

实验原理

差热分析 (DTA) 是一种热分析法, 差热分析是在程序控制一定的升温速率下, 测量试样与参比物之间温度差对温度或时间变化关系的一种技术。DTA 曲线是描述样品与参比物之间温度差 (ΔT) 对温度或时间变化关系的一种表述方式, 当试样发生任何一种物理或化学变化时都伴随着焓的变化, 所以有热效应产生, 所释放或吸收的热量使试样温度高于或低于参比物的温度, 从而在差热曲线上可得到一特征放热或吸热峰, 并有一对应的相变温度。

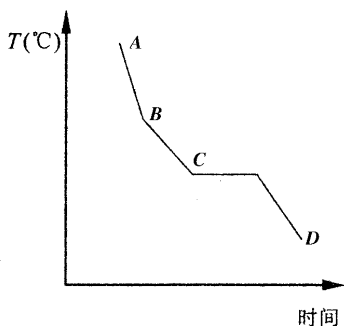


图 1 步冷曲线

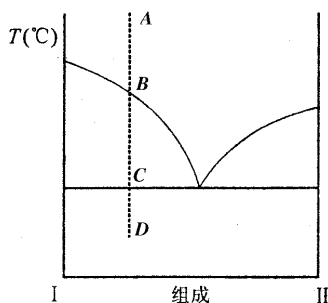


图 2 二元系相图

在相同条件下将试样和参比物进行加热或冷却, 试样一旦有相变发生, 在试样和参比物之间会产生温差, 在差热图中出现放热峰或吸热峰。测定这种峰的始点温度即为试样的相变点温度。只需测绘出不同组成的二元系的差热峰, 即可得到不同组成时的二元系的相变温度, 则可绘出二元系的固液平衡相图。

在绘制凝聚体系相图时, 从步冷曲线上找出顿、折点对应温度从而可绘出凝聚体系相图 (见图 1, 图 2)。

用同一试样 A 所得的 DTA 吸热曲线 (即加热试样 A 时的 DTA 曲线, 见图 4), 并与步冷曲线进行比较。由 D 到 C 试样与参比物以相同速率加热, 试样无相变化, 试样与参比物之间无温差, 故为稳定基线。在到达低共熔点时即 C 点时, 试样开始熔融需吸收热量, 相对参比物的温度, 试样温度就降低。在 DTA 曲线上表示为吸热。由于熔融试样与

参比物的热容有差异,基线会出现斜坡。随着加热温度升高,试样全部熔化成为液相,此时又吸收热量,试样温度又下降,在 DTA 曲线出现第二个吸热峰。此峰的大小决定于混合物中 I 的含量多少。在试样全部液化后,试样与参比物之间温度又趋近于零,DTA 曲线重新达到稳定基线即 $B'A$ 段。如果组成 A 为纯组份或低共熔点组成,在 DTA 曲线上将仅仅出现一个尖的吸热峰。因此,在 DTA 曲线上找出吸热峰的始点温度即为相变温度,由一系列不同组成时的相变温度即可绘制相图。也可用冷却条件的 DTA 曲线来绘制相图。

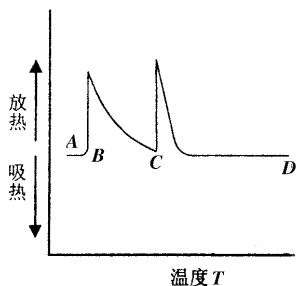


图 3 图 1 中 A 试样的 DTA 放热曲线

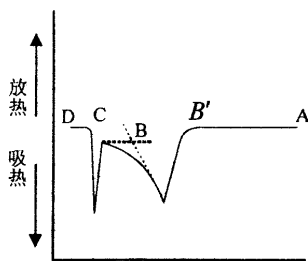


图 4 图 1 中 A 试样的 DTA 吸热曲线

使用 DTA 制作相图的一个较复杂的例子如图 5。它代表了有一个稳定化合物的相图。图中绘出了在加热条件下的 9 个组成的 DTA 曲线。

1、9 两条 DTA 曲线表示了纯组分 I, 纯组分 II 的组成, 是单个尖锐吸热峰。

2、4、6、8 四条 DTA 曲线表示了低共熔等温效应和继续熔融直达液化温度。

3、7 两条 DTA 曲线表示低共熔组成, 是单个尖锐吸热峰。

5 的一条 DTA 曲线表示稳定化合物的组成, 是单个尖锐吸热峰。

首先将 9 条 DTA 曲线上所有最高温度峰的温度联结起来绘出一条曲线, 这代表了液化曲

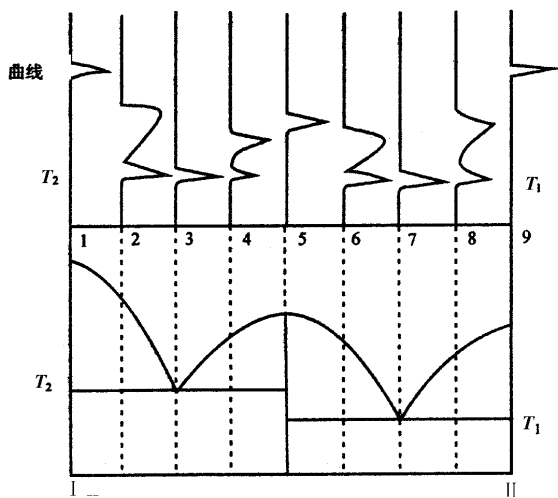


图 5 二苯甲酮—二苯胺二元体系相图

线。然后将不同曲线上相同温度联结起来为最低共熔线,此相图有两条共熔线。

仪器与药品

CRY-1 型差热分析仪 1 台,“3066”记录仪 1 台,超级恒温槽 1 套,交流稳压电源 1 台,UJ-36 电位差计 1 台,杜瓦瓶 1 个,市售分析纯的二苯甲酮,二苯胺(使用前重结晶), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

实验步骤

1. 用重结晶后的二苯甲酮、二苯胺配成不同的摩尔分数组成。(可将已称好的二苯甲酮,二苯胺置于一小瓶中,瓶应带塞。然后微微加热到全熔,均匀混合令其冷却即可)。
2. 合通 TYPE~3066 记录仪电源。此时笔 1、笔 2 处于 ZERO 位置(即关的位置)。将笔 1 零点调到记录纸在端 11 或 6 处,笔 2 调到记录纸中间,启动记录仪走纸速度开关,在预热阶段走纸速度选为 6cm/h ,正式工作时走纸速度为 60cm/h 。预热 30min。
3. 启动交流稳压电源,待指示调准并稳定在 200V 后再合通仪表总电源(在可控硅加热单元)。
4. 将温度程序控制单元电源按下,指示灯亮。若偏差指示偏离零度较远,将温度量程开关切换到两档之间(将开关往里推后再转至两档之间)后,调节控制旋钮,使偏差指示回到零刻度。若预热 20min 后偏差指示再次偏离,用同样的方法再次调零。
5. 将差热放大器单元电源按下,将放大量程转到短路档,调节零点。零点调好后将量程转至 ± 100 ,预热 20min。
6. 以上工作完成后选择材料,形状相同的两个坩锅分别称量样品与参比物,应使两者重量接近,装填应紧密,将其置于加热电炉中,左参比物右样品。
7. 开通超级恒温槽的电源,电动泵开关(即给炉子加入冷却水)。
8. 30min 后合笔 1、笔 2 到 MEAS 位置,若笔 2 偏离中间位置,用差热放大单元上的稳位旋钮将笔 2 调到中间位置。
9. 合通电炉电源,按下温度程序控制单元的工作按钮。
10. 待差热峰绘制完后,首先将笔 1、笔 2 抬起,将开关扳向 ZERO 处。
11. 按下温度程序控制单元的“停止”按钮,切断电炉电源。
12. 将电炉摇至顶端往外转,取出样品坩锅,放入有机溶剂中洗净坩锅,另取一个材料,形状相同的坩锅装下一个待测样品,待炉温降至所需温度后,将坩锅放入炉中,摇下炉体。
13. 重复 3、4、8 步骤,直到将所有样品测量完毕。
14. 用 UJ~36 电位差计校正“3066”记录仪的记录纸格数所对应的毫伏数。

数据处理

1. 列表标明记录纸格数与毫伏数关系。
2. 列表标明加热炉中电源的温度与毫伏关系。
3. 用以上两表数据做出温度与记录纸格数关系曲线,供查差热峰的相变点温度用。

4. 从差热曲线上,查出峰的始点时记录纸格数,然后在温度与记录纸格数关系曲线上查出格数所对应的温度,即为相变点温度。

5. 列表标明各样品的组成以及它们在 DTA 曲线上所有峰的始点温度,并以此数据绘制二苯甲酮—二苯胺的固液平衡相图。

思考题

1. 用 DTA 法绘制相图有什么优缺点?
2. DTA 法绘制相图和步冷曲线法绘制相图有什么异同处?
3. DTA 法绘制相图应注意哪些因素?

实验 1.1.15 二元体系的相互溶解度

实验目的

1. 做部分互溶水—苯酚体系的溶解度曲线,找出临界完全溶解温度 T_C 。
2. 掌握选择优良萃取剂的原则。

实验原理

在一定温度下,液体和液体混合可能有三种情况:

1. 完全互溶,如水和乙醇,无论以怎样的比例混合,都能成为均相溶液;

完全不互溶,如水和溴苯,这两种液体彼此互相溶解的程度非常小,以致可以忽略不计而近似地看成是不互溶的;

部分互溶,如水和苯胺、水和苯酚、随着两种液体混合比的变化而产生分离成二个液相,这一体系习惯叫部分互溶双液系。

部分互溶双液系的相图以具有最高会溶温度的类型为例,如图 1 所示。在低温下, A 和 B 是部分互溶的,分为两层,一层是 A 中饱和了 B (左半支),另一层是 B 中饱和了 A (右半支)。如果温度升高,则 B 在 A 中的溶解度沿 Dac 线上升, A 在 B 中的溶解度沿 Ebc 线上升,两层的组成逐渐接近,最后会聚于 c 点。此时两层的浓度一样而成为单相溶液。在 c 点以上的温度, A 和 B 能以任意的比例均匀混合。 c 点对应的温度 T_C 称为会溶温度,也称为临界完全溶解温度。如图 1 在帽形区内,溶液分为两层,例如在 T_1 时,总组成为 x 表示的混合物,分离为两层的组成为 a 和 b ,称为共轭配对点。在 a 和 b 表示的两个液相的重量

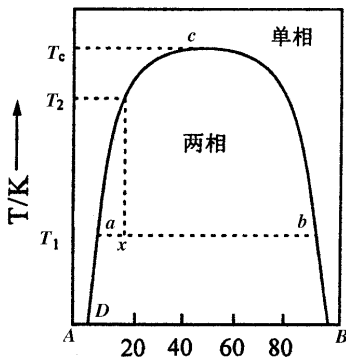


图 1 A—B 溶解度图

比可用 $\overline{bx}$ 和 $\overline{ax}$ 的比给出。 a 点表示在温度 T_1 时 B 组分溶解于 A 组分,形成饱和溶液, b 点表示在温度 T_1 时, A 组分在 B 组分中的饱和溶液。如图1在帽形区以外,体系为单相。

会溶温度的高低反映了一对液体间相互溶解能力的强弱。会溶温度越低,两液体间的互溶性越好。因此,可利用会溶温度的数据来选择优良的萃取剂。

为了测定如图1所示的部分互溶双液系的相互溶解度,一般有两种方法。

在一定温度下,当体系两液相达成平衡时,分析确定两液相中组分 A 或组分 B 的浓度。改变温度,求得一系列温度下,两液相平衡时两液相中组分 A 或 B 的浓度便能制得图1。

配制一系列总组成为 X_i 的两相混合物,加热总组成为 X_i 的两相混合物。当温度达到 T_2 时,两相溶液变成单相。反之,从更高的温度冷却时,当温度达到 T_2 时,即出现两相。由此确定曲线 DCE 上的点,改变混合物的总组成,用同样的方法进行实验,获得不同总组成所对应的温度 $T_1, T_2, T_3, \dots, T_i$,即可得到溶解度曲线图。

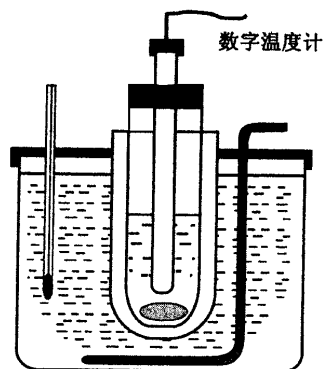


图2 实验装置

仪器与药品

800mL 烧杯 2 只, 100mL 小烧杯 1 个, 100mL 带塞锥形瓶 1 只, 中试管 9 只, 大试管 9 只, 大试管架 1 个, 100℃ 温度计 1 支, NTY-5B 型数字式温度计 1 台, 磁力搅拌器 1 台, 磁子 9 个, JA21002 型电子台秤 1 台, 加热电炉 1 个, 水浴锅 1 个, 酒精灯 1 个, 三脚架 1 个, 石棉网 1 个, 苯酚(分析纯), 蒸馏水。

实验步骤

1. 将苯酚(M.P. 42℃)带试剂瓶一起放入水浴使之熔化。
2. 取约 50g 苯酚于锥形瓶中, 盖好塞子。把中型试管口朝上放入烧杯中, 在台秤上称量。把苯酚用滴管加入中型试管, 在 JA21002 型电子台秤上称量。为了防止苯酚在滴管中冷却, 可以预先用酒精灯加热一下滴管。苯酚和水的混合比数值如下表:

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
苯酚(g)	1.00	1.50	2.50	3.00	4.00	4.50	5.50	6.50	7.00
水(g)	9.00	8.50	7.50	7.00	6.00	5.50	4.50	3.50	3.00

3. 如图2所示的实验装置放于三角脚的石棉网上, 下面用酒精灯小心加热, 在两相

共存期间用磁力搅拌器搅拌至乳白状。边慢慢加热,边记录乳白现象消失时的温度。然后,再把试样加热到超过该温度后,熄灭酒精灯,然后把试管内的液体搅拌冷却,记录试样出现乳白现象的温度。

4. 实验完毕,将样品倒入回收瓶,洗净试管,吹干,换另一混合比样品,按上述方法重复实验。

5. 直到把 9 个样品全部测完为止。

数据处理

1. 将实验结果列成表格。

2. 根据表列结果,作溶解度曲线图,找出会溶温度。

实验说明

1. 实验中要注意防止试样的蒸发,由于苯酚的纯度对实验结果影响很大,若有可能,应将苯酚精制。

为了得到平衡体系,在界面消失的温度附近应尽量使温度变化缓慢一些,一般来说,相出现和消失(乳白现象出现和消失)的温度不一定相同,有时会产生 0.5°C 的差别。

苯酚——水体系是有最高临界完全溶解温度的例子之一,文献值为:苯酚浓度 35.9%, $T_c = 68.85^{\circ}\text{C}$ 。具有最高溶解温度的体系还有:苯胺——己烷 (59.6°C),甲醇——环己烷 (49.1°C),水——苯胺 (167°C) 等。

思考题

1. 为什么冷却过程得到的温度数据比加热过程得到的温度数据要更可靠?

实验 1.1.16 三元体系的相互溶解度

实验目的:

1. 作 $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解度曲线,并绘出连结曲线;
2. 掌握三角形坐标的使用方法。

实验原理:

在某个部分互溶的二液体系里加入第三种物质,就可使此体系内原来两种成分的相互溶解度发生变化。这种体系就称为部分互溶的三液体系。

三液体系有三个可变的组成,一般在温度、压力固定的情况下,可用等边三角形表示三组分平衡组成的相互关系,为了绘制相图就需要通过实验获得平衡时各相间的组成及两相的联结线。即首先使体系达到平衡,然后把各相分离再用化学分析或物理方法测定

达平衡时各相的成分,然后用直线连接这两点,即可得到联结线。关于等边三角形坐标应有如下的一些了解:

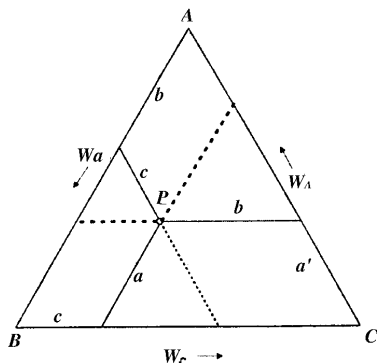


图 1 三组分体系的成分表示法

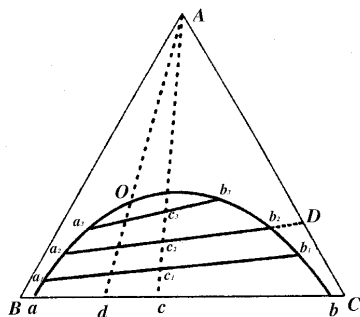


图 2 三液系有一对部分互溶的相图

等边三角形三顶点分别表示三个纯物质 A 、 B 、 C 。 AB 、 BC 、 CA 三边分别表示 A 和 B 、 B 和 C 、 C 和 A 所组成的二组分体系的组成。三角形中任一点都表示三组份体系的一个组成。例如 (图 1) P 点表示的组成可以这样来读出: $A\% = Cc'$, $B\% = Aa'$, $C\% = Bb'$ 。

反之,体系的任一组成,都可以在三角形内找到一个相应的点来表示。

如果组成点落在三角形的边上 (譬如 AB 边上),那么表示体系仅有二个组分,第三个组份 (C) 的含量为零。同样,如果组成点落在顶上 (如 A 点),那么表示体系仅存在单一组分 (A) 而其他二个组分的含量为零。

下面说明一下平衡曲线的意义。例如在氯仿—醋酸—水体系中,我们知道,醋酸和水完全互溶,醋酸和氯仿完全互溶,假设没有醋酸存在的情况下,氯仿与水的相互溶解度是很小的只能有限度的互溶,如图 2 B 和 C 的浓度在 Ba 和 bC 之间,可以完全互溶,组成介于 a 和 b 之间的体系分为两层,一层是水在氯仿中的饱和溶液 (a 点),另一层是氯仿在水中的饱和溶液 (b 点)。这对溶液称为共轭溶液。如在组成为 c 的体系中逐渐加入少量醋酸 (A),由于醋酸在两层中并非等量分配,因此代表两层浓度的各对应的点 $a_1b_1, a_2b_2, \dots$ 等的连线,不一定和底边 BC 平行。这些连线称为联结线。如已知物系点,可根据联结线用杠杆规则求共轭溶液量的比值。继续加入醋酸,物系点将沿 cA 线上升。由于醋酸的加入,使得水和氯仿的互溶度增加。当物系点接近 b_4 ,含氯仿较多的一层 (接近 b_4) 数量渐减,最后该层将逐渐消失,体系进入帽形区以外为单相区。在帽形区内体系分为两项,其组成可由联结线的两端读出。见图 2,自上而下,联结线愈来愈短,两层溶液的组成逐渐靠近,最后缩为一点 O 。此时两层溶液的浓度完全一样,两个共轭三组分溶液变成一个三组分溶液, O 点称为等温会溶点。曲线 aOb ,则称为双结线。

实验中欲制作这样的平衡曲线,最好是配制各种比例的混合液,在研究温度下令其达

到平衡,然后分析平衡各相的组成。但这样做很不方便,我们可以采用一种简化的方法,预先配制任一比例的 $\text{HAC}-\text{CHCl}_3$,溶液组成由 D 点表示。逐渐滴加 H_2O ,因这时 HAC 与 CHCl_3 的相对比例再不改变,因此体系总组成必沿 DA 直线变化。在 b_1 点以前,体系为均匀的清亮一相,一至 b_1 点,突然变混,这是由于体系开始分离为两相的缘故。这样我们就找到了平衡曲线上的一点 b_1 。如此配制各种比例的 $\text{HAC}-\text{CHCl}_3$ 溶液,用 H_2O 进行滴定,便能作出整个平衡曲线来。

仪器药品

分析天平 1 台,25mL 酸式滴管 1 支,50mL 碱式滴定管 1 支,10mL 带刻度移液管 2 支,5mL 带刻度移液管 2 支,2mL 带刻度移液管 4 支,1mL 带刻度移液管 2 支,50mL 带塞磨口锥形瓶 5 只,100mL 带塞磨口锥形瓶 2 只,100mL 带塞量筒 2 个,氯仿,冰醋酸,0.5mol·dm⁻³标准 NaOH 溶液,酚酞指示剂。

操作步骤:

1. 在两个 100mL 带塞量筒内分别按以下比例加入 CHCl_3 , HAC , H_2O ,旋好量筒塞子。

第一号量筒 2.5mLHAC,5.0mLCHCl₃,8.0mLH₂O

第二号量筒 5.0mLHAC,5.0mLCHCl₃,5.5mLH₂O

每隔 5min 剧烈摇动一次,注意勿以手掌贴在量筒上,以免受热汽化冲出,并按紧玻塞。半小时后静置约 20min,令液体完全分层,待每层溶液均已清晰时,用移液管移取 2 上层溶液于干净干燥的已准确称量的 100mL 带塞锥形瓶内旋好玻璃塞子,在分析天平上称量,用差重法求出溶液重量。然后在该溶液中加入 5 蒸馏水及 2 滴酚酞指示剂,用 0.5mol·dm⁻³标准 NaOH 溶液滴定其中的醋酸量(平行滴定两份)。

2. 在上述操作的空闲时间进行下面操作。

于 5 个带塞的 50mL 锥形瓶中分别按下表加入氯仿与冰醋酸:

组号	5	4	3	2	1
CHCl_3 (mL)	0.84	1.67	3.33	5.00	6.66
HAC (mL)	10.72	9.53	7.15	4.77	2.38

盖好塞子,从右边第 1 组开始,依次用蒸馏水进行滴定。滴定需在剧烈摇动下进行(摇动时最好盖上玻塞),在接近终点时每加一滴水即小心摇动一次,直到混浊不再消失时,准确记下用去蒸馏水的体积数。

结果处理

1. 将 CHCl_3 , HAC , H_2O 量换算为重量。各物质密度可取 $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1.50\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

$\rho_{\text{HAC}} = 1.05\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

2. 计算各样品中三组份的重量百分数 (列成表格)

3. 已知 CHCl_3 在水中的溶解度为 0.8%, H_2O 在氯仿中的溶解度为 1.0%, 求出其重量百分浓度, 再按上面实验的结果, 在三角形坐标上作出平衡曲线。

4. 求出带塞量筒内体系的总组成, 并找出其相图内相应的组成点。另外按分析数据, 求出上层溶液内 HAC 的百分含量, 从而在平衡曲线上找出其组成, 联结总组成与上层溶液的组成点即为连接线。

思考题

1. 联结线如不能通过物系点其原因是什么?
2. 为什么说具有一对共轭溶液的三组分体系的相图对确定各区的萃取条件极为重要?
3. 用相律说明当温度、压力恒定时, 单相区的自由度是几?
4. 使用锥形瓶为什么要事先干燥?

第二节 电化学

实验 1.2.1 交流电桥法测电解质溶液的电导

实验目的

1. 采用交流电桥法测定弱电解质溶液的电阻 R , 求出电导 G 。
2. 求弱电解质的电导率 (κ), 摩尔电导率 (Λ_m), 电离度 (α), 电离常数 (K_c)。

实验原理

弱电解质溶液电导的测定

导体的导电能力通常用电阻的倒数 ($\frac{1}{R}$) 表示, 称为电导 (G), 用 S 或 Ω^{-1} 表示。

即:
$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

电解质溶液 (第二类导体) 和普通的金属导体 (第一类导体) 一样, 它们的电导和导体的长度成反比, 与导体的截面积成正比。若以 L 表示导体的长度, 以 A 表示导体的面积, 则 $R \propto \frac{L}{A}$, 写成等式:

$$G = \kappa \frac{A}{L} = \kappa \frac{1}{K_{\text{cell}}} \quad (2)$$

式中的比例常数 κ 称为电导率, 它表示当截面积 $A = 1\text{m}^2$, 长度 $L = 1\text{m}$ 时的导体的电导, 单位是 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (或 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)。

对于电极固定的某一电导池来说 $\frac{L}{A}$ 是常数,称为电导池常数,用 K_{cell} 表示,单位是 m^{-1} 。

我们可以根据电导的测定求得电解质溶液的电导率 (κ) 和摩尔电导率 (Λ_m)。本实验就是通过交流电桥法测定弱电解质 HAc 的电阻。由电阻求出电导 (G),电导率和摩尔电导率 Λ_m ,进而得到其电离度 (α) 和电离平衡常数 (K_c)。

摩尔电导率 (Λ_m) 是指把含有 1mol 电解质溶液置于相距为 1m 的两个平行电极之间,这时所具有的电导。溶液的摩尔电导率 Λ_m 与电导率 κ 之间的关系为:

$$\Lambda_m \stackrel{\text{def}}{=} \kappa V_m = \frac{\kappa}{C}$$

$$\Lambda_m = \kappa \frac{10^{-3}}{C}$$

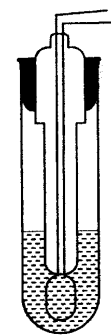


图 1 电导池 (3)

式中 V_m 为含有 1mol 电解质的溶液的体积 (单位为 $m^3 \cdot mol^{-1}$), C 为电解质溶液的物质的量浓度 (单位为 $mol \cdot m^{-3}$), 所以 Λ_m 的 (单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)。

对于弱电解质溶液,根据电离学说其摩尔电导率 (Λ_m) 与电离度 (α) 的关系式由下式确定。

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (4)$$

式中 Λ_m^∞ 为溶液无限稀时的摩尔电导率。

Λ_m 为溶液浓度为 C 时的摩尔电导率。

对于 1-1 价弱电解质,若起始浓度为 C ,则电离常数 (κ_c) 与摩尔电导率 (Λ_m) 和电离度 (α) 之间的关系式为

$$\kappa_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_m^2 C}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \quad (5)$$

式中 C 为摩尔浓度

而电导的测定实际是测定溶液的电阻。溶液电阻的测定方法如下:将溶液盛在电导池中,将电导池与其它阻抗元件构成一个四臂交流电桥进行测定。电导池种类很多,但基本结构一样:在玻璃池内装有两片距离和面积固定的惰性电极,每一片惰性电极均连接一条引出导线。

一般采用镀有铂黑的铂片作为电极,本实验所用电导池型式如图 1,四臂交流电桥线路原理如图 2 所示。交流电桥的测量原理与直流电桥相仿,当电桥平衡时各臂的阻抗之间有一定的关系:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4} \quad (6)$$

当其它三臂的电阻已知时就可算出待测阻抗的大小,如果各臂均为纯电阻,则结果与直流电桥一样,平衡时:

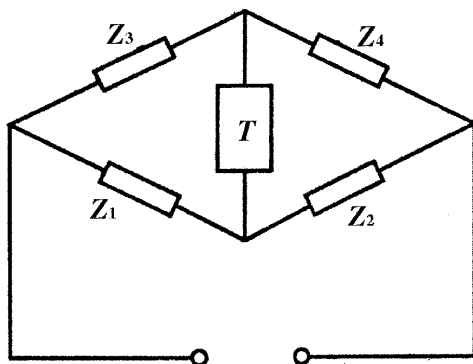


图2 交流电桥原理图

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \quad (7)$$

在测定溶液电阻时,采用高周波电阻箱构成三个桥臂,由于高周波电阻箱采取了特殊措施,因此可以看成是纯电阻,可是电导池存在分布电容 C_X ,为了使电桥平衡,必须在相应的一个臂上并联一个可变电容 C (图3)。

通过调节 R_1, R_2, R_3 及 C 使电桥平衡,此时

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_X} = \frac{C_X}{C} \quad (8)$$

由此算出溶液电阻:

$$R_X = R_3 \frac{R_2}{R_1} \quad (9)$$

交流电桥的电源是音频信号发生器 (或称低频信号发生器,由它提供 1000 赫的低压交流电。

示零器可用耳机或示波器,在示零器前加上电子放大器等,本实验采用示波器是为了提高灵敏度。

测定溶液电阻时,采用交流电桥而不用直流电桥,其原因是避免直流电引起电极极化。

由溶液的电阻计算出电导 ($G = \frac{1}{R}$)。因为水对电导有贡献,特别是当水的纯度不够时,影响更显著,故要减去水的电导。

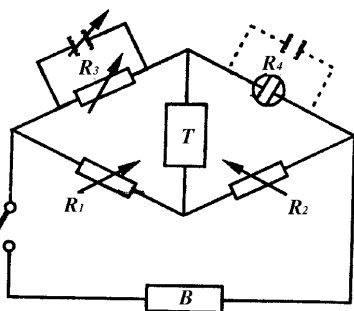


图3 交流电桥线路图

$$G = \frac{1}{R_X} - \frac{1}{R_{\text{水}}} \quad (10)$$

电导池常数通常采用测定已知电导率的溶液电导的方法求得。

$$\kappa = GK_{\text{cell}} \quad (11)$$

式中 κ 为已知电导率, G 为在电导池中测得的已知溶液的电导 (应减去水的电导)。

仪器与药品

高周波十进式电阻箱 3 个, 可调电容箱 1 个, 示波器 1 台, 音频信号发生器 1 台, 恒温槽 1 套, 铂黑电极 1 只, 电导池 1 个, 导线若干, 50mL 移液管 1 支, 25mL 移液管 3 支, 100mL 容量瓶 4 个, 50mL 烧杯 3 个, $0.01000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液, $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc, 电导水。

操作步骤

1. 调节恒温槽至 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 如图 3 连结线路。将 R_1 和 R_2 调节为等值。调节音频信号发生器的输出频率为 1000 赫。
2. 将 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 溶液分别稀释为 $0.0500\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.0250\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.0125\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0.00625\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。
3. 将电导池中原盛的液体倒出, 用 $0.01000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液洗涤三次, 然后盛入该溶液并使液面略高出电极, 将电导池浸入恒温槽中, 并使电导池液面在恒温水面之下, 将电导池的引线接入电桥。
4. 接通示波器及音频信号发生器的电源按附录所示方法调节示波器的辉度聚焦, 水平及垂直位置, 调整 X 轴增幅, 调节音频信号发生器的输出电压为 6 伏。
5. 按电键 K, 调节示波器的扫描范围, 扫描的微调及整步电压使荧光屏上出现稳定、完整无畸变的波形, 然后松开电键 K, 10 分钟后进行测定。
6. 按下电键 K, 反复调整 R 及 C, 一直到 Y 轴不衰减, Y 轴增幅最大时荧光屏上曲线的振幅最小, 电桥便达到平衡。记录 R_1, R_2, R_3 数值, 重复测定三次, 三次测得值的偏差应控制在 KCl 为 $\pm 1\%$, HAc $\pm 2\%$, 取三次平均值。为了防止电导池因通电升温改变电导率, 在测定时, 通电时间不应持续过久。
7. 改换醋酸溶液按同上方法测定溶液的电阻, 每次更换溶液要用待测溶液冲洗电导池, 并恒温 5~10 分钟后进行测定, 逐一将所有各浓度醋酸溶液电阻测完。
8. 用电导水反复清洗电导池, 然后测定电导水的电阻。由于电导水的电阻很大, 所以应重新调整 R_1 及 R_2 , 使 R_1 为 1000Ω , R_2 为 10Ω 。测出数值后, 再重复测定一次。前后两次偏差应控制在 $2\% \sim 3\%$ 之间, 否则表明电导池未洗净, 应重新洗涤, 直至符合要求。
9. 测定完毕电导池中的电导水不必弃去, 让铂黑电极浸泡在电导水中。

数据处理

1. 按 (9) 式计算 KCl 溶液及各浓度下醋酸溶液和电导水的电阻, 算出水的电导。
2. 计算氯化钾溶液的电导, [按 10 式], 已知 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率

$\kappa_{25^\circ\text{C}}$ 为 $0.14114\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, 按计算电导池常数 K_{cell} 。

3. 计算各浓度下醋酸溶液的电导 ($\frac{1}{R_X}$), 减去水的电导后按 $\kappa = GK_{\text{cell}}$ 计算各溶液的电导率。

4. 由公式 $\Lambda_m = \kappa \frac{10^{-3}}{C}$ 计算各浓度下醋酸的摩尔电导率。

5. 已知 25°C 时醋酸的无限稀释的摩尔电导率为 $390.71 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算醋酸的电离度 ($\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$)。

6. 由 (5) 式计算醋酸在各浓度下的电离平衡常数 K_C 。

二. 测定强电解质溶液的电导

实验目的

采用交流电桥法测定强电解质 KCl 溶液的电阻, 计算 (Λ_m), 及无限稀摩尔电导率 Λ_m^∞ 。

实验原理

无限稀摩尔电导率是浓度无限稀时, 电解质溶液的摩尔电导率, 在同一温度及同一溶剂中, 它与电解质的种类有关, 因此无限稀摩尔电导率是标志电解质导电性能的重要物理量。

无限稀摩尔电导率是一个极限值, 不可能用直接测定的方法求得。对于强电解质, 可以通过测定一系列不同浓度的溶液的摩尔电导率, 然后作图求得。对于弱电解质则需要依据离子独立移动定律, 利用强电解质的无限稀摩尔电导率的数据, 间接计算出来。

对于强电解质的稀溶液, 其摩尔电导率与浓度 (C) 的关系式为:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - \Lambda_0 \sqrt{C} \quad (1)$$

式中: Λ_0 为与 λ_0 有关的常数。

通过 Λ_m 与 C 的直线关系图, 外推得到强电解质溶液的无限稀摩尔电导率 (Λ_m^∞), 但对于弱电解质溶液则不能用外推法求 (Λ_m^∞), 因弱电解质的 Λ_m 与 $\sqrt{C}$ 没有直线关系。

仪器与药品

高周波十进式电阻箱 3 个, 可调电容箱 1 个, 示波器 1 台, 音频信号发生器 1 台。恒温槽 1 套, 铂黑电极 1 只, 电导池 1 个, 电键 1 个, 50mL 移液管 1 支, 100mL 容量瓶 5 个, 50mL 烧杯 2 个, 洗瓶 1 个。 $0.01000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 溶液, 电导水。

实验步骤

1. 用 50ml 移液管吸取 50mL, $0.01000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 溶液 (已配好) 注入第一个

100mL 容量瓶中,用电导水稀至刻度,其浓度为 $50.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

2. 再吸取 50.00mL $50.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液注入第二个 100mL 容量瓶中,稀释到刻度,其浓度为 $25.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

3. 如此依次继续稀释三次,分别配制 $12.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $6.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $3.125 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液各一份。

2. 其他操作步骤均按照“弱电解质溶液电导的测定”步骤进行。

数据处理

1. 按 $R_X = \frac{R_2}{R_1} R_3$, 计算各浓度的 KCl 溶液及电导水的电阻 R_0 。

2. 查表知 25°C 时 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 标准溶液的电导率 $\kappa = 0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 按式 $K_{\text{cell}} = \frac{\kappa}{G}$ 计算电导池常 K_{cell} 。

3. 用式 $\Lambda_m = \left[\frac{1}{R_X} - \frac{1}{R_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \kappa \frac{10^{-3}}{C} = \frac{1}{R} \kappa \frac{10^{-3}}{C}$ 计算摩尔电导率 Λ_m 。

4. 在坐标纸上绘制 $\Lambda_m \sim \sqrt{C}$ 直线, 由此求出 KCl 的无限稀摩尔电导率 Λ_m^∞ 。

思考题

1. 为什么要测定电导池常数?
2. 弱电解质的无限稀摩尔电导率如何求得? 简述之。

附录

示波器的使用与注意事项

示波器的构造较复杂,所用元件很多,使用与保存均应遵守规程,以防损坏或降低性能,另外示波器应调节的旋钮很多,使用前了解每个旋钮的作用,并熟悉调节顺序。

1. 各旋钮的作用

辉度 控制荧光屏上光点的亮度,顺时针旋转时,增加亮度,反之,则减弱亮度。使用时光点不宜过亮以免损坏荧光屏。

聚焦 聚焦光点为一个小园点,在每次改变辉度后,一般需要重新调整聚焦状态。

Y 轴位置及 X 轴位置, 又称 Y 轴位移及 X 轴位移, 调节光点的静止位置用, 改变 Y 轴位置可使光点上下移动, 改变 X 轴位置, 可使光点左右转动。

Y 轴增幅及 X 轴增幅 改变垂直通道及水平通道放大器的放大倍数, 顺时针方向转动扩大倍数增大, 反之减小。

Y 轴衰减及 X 轴衰减 控制输入讯号的幅值, 当讯号过强时, 可以衰减 10 倍或 100 倍, 在 X 轴衰减上, 还有一档为扫描, 当只从 Y 轴输入讯号时, 应将 X 轴衰减转到扫描挡。

扫描范围及扫描微调 控制扫描波的频率, 可使待测讯号的频率为它的整数倍数, 一般先选择适当的扫描范围, 然后进行扫描微调。

整步选择 选择整步方式“内+”“内-”整步电压取自机内垂直通道, 但二者极性相

反。“电源”整步电压取自交流电源所“市电”。“外”整步电电压需由整步输入端子输入一整步电压。

整步整节 又称整步增幅,改变整步电压的大小,可使图象稳定,顺时针转动整步电压增大,反之减小。一般整步电压应选择得尽可能小,以避免图象发生畸变。

在仪器的板面还有一个辅助聚焦,一般不用调节,只有当聚焦不佳时,才有必要调整。

2. 使用 (一般使用时的操作步骤)

(1) 将仪器放置在平稳的桌面上,现场光线不宜太强,以免影响图象的观测。

(2) 查看电源是否与仪器要求相同,符合要求方可插上电源。

(3) 将辉度, Y 轴位置及 Y 轴位置旋至一半处,将 Y 轴衰减旋至“100”处,将 X 轴衰减至“扫描”,将整步选择在“内+”处,并选择适当的扫描范围。

(4) 将待测讯号一端接入 Y 轴输入端子,一端接地端子。

(5) 开启电源,这时指示灯亮。五分钟后,逐渐增加辉度,使荧光屏出现亮点,如无亮点或亮点偏离荧光屏的中心,可调节 X 及 Y 轴位置,使其在中心位置,然后调节聚焦,使光点聚成极小的点,这时如果光点太亮应立即减小辉度,再行聚点,聚焦完毕应立即增大 X 轴增幅,这时光点变成一水平直线。将光点扩展成线是为了防止因电子长时间轰击一点,使该点的荧光粉烧坏。

(6) 逐渐增大 Y 轴增幅,观察荧光屏上出现的图象,调节扫描微调使 Y 轴输入信号为扫描频率的整数倍,荧光屏出现一个或数个完整波形。

(7) 逐渐增大整步电压,到刚好使图象稳定为止。至此便可正式进行观测。

(8) 用毕先将辉度调至零,然后关闭电源。

(9) 如需由 X 轴输入讯号时,应将扫描频率选择旋至“关”处。

(10) 然欲实验交流市电之轨迹图形,可将试验电压输入端子与 Y 轴输入端子相连,并将整步选择旋至“电源”位置。

(11) 在仪器后面还有五个插孔,分别为 X_1, X_2, Y_1, Y_2, g_0 。当待测讯号电压很高,无需放大时,可将讯号直接从 Y_1, Y_2 端 (垂直) 或 X_1, X_2 端 (水平) 输入。如需用讯号对辉度进行调制,可将讯号由 Z 孔地间输入。

实验 1.2.2 原电池电动势的测定

实验目的

1. 测定 Cu—Zn 电池的电动势和 Cu、Zn 电极的电极电位。
2. 了解可逆电池,可逆电极,盐桥等概念。
3. 学会一些电极的制备和处理方法。
4. 掌握电位差计的测量原理和使用方法。
5. 简易电位差计的组装和使用。

实验原理

电池除可用来作为电源外还可用它来研究构成此电池的化学反应的热力学性质。从化学热力学知道,在恒温、恒压、可逆条件下,电池反应有以下关系:

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad (1)$$

式中 $\Delta_r G_m$ 是电池反应自由能的增量; F 是法拉第常数; n 为电池输出电荷的物质的量,单位为 mol; E 是电池的电动势。所以测出该电池的电动势 E 后,便可求出 $\Delta_r G_m$,通过 $\Delta_r G_m$ 又可求出其它热力学函数,但必须注意,只有在恒温、恒压、可逆条件下 (1) 式才能成立。

在进行电池电动势测量时,为了使电池反应在接近热力学可逆条件下进行,所以不能用伏特表来测量,而要用电位差计测量。

原电池的电动势主要是两个电极的电位的代数和,如能测知两个电极的电位,就可由计算得到它们组成的电池的电动势。

由 (1) 式,可推导出电池的电动势以及电极电位的表达式。下面以铜-锌电池 (图 1) 为例进行分析。

电池结构 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (C_1) || \text{CuSO}_4 (C_2) | \text{Cu}$

负极反应 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\alpha_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{e}^-$

正极反应 $\text{Cu}^{2+} (\alpha_{\text{Cu}^{2+}}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

总电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} (\alpha_{\text{Cu}^{2+}}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\alpha_{\text{Zn}^{2+}}) + \text{Cu}$

反应的 $\Delta_r G_m$ 变化为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}^{2+}} \alpha_{\text{Cu}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{Zn}}} \quad (2)$$

纯固体活度等 1。

$$\alpha_{\text{Zn}} = \alpha_{\text{Cu}} = 1 \quad (3)$$

代入上式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (4)$$

因为 $\Delta_r G_m = -nFE$, $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ 代入 (4) 得电池的电动势与活度的关系式:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (5)$$

式中 $E^\ominus$ 为溶液中锌离子的活度 $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$ 和铜离子的活度 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ 等于 1 时的电池的电动势。

电池反应由二个电极反应组成,因此电动势表达式也可以分成两项电极电位之差。若设正极的电位为 φ^+ , 负极电 φ^- , 则

$$E = \varphi^+ - \varphi^- \quad (6)$$

对铜-锌电池而言

$$\varphi^+ = \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (7)$$

$$\varphi^- = \varphi_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Zn}}}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (8)$$

式中 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}$ 、 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus}$ 为铜电极分别与其活度为 1 的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子达成平衡时电极电位,当温度处于 25°C 时即称为该电极的标准电极电位。

本实验采用两种不同方法测量原电池的电动势,即电位差计法和 简易电位差计组合法。

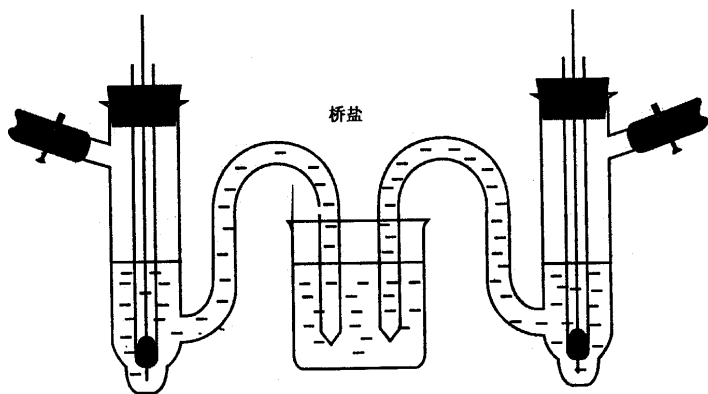


图 1 Cu-Zn 电池装置图

一 电位差计测量原电池电动势

仪器与药品

EM-2 型数字式电位差计 1 台,复射式检流计 1 台,标准电池 1 个,饱和甘汞电极 1 支,铜电极 2 支,锌电极 1 支,电极管 4 支,50mL 烧杯 4 只,饱和 KCl 溶液, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液, $0.010000.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ZnSO}_4$ 溶液。

实验步骤

1. 线路连接

按图连好线路,要注意电源 +、- 极。接线时线头一定要先拧成一股,顺着螺旋方向接牢,线头不能露出尾巴,仪器要注意摆布整齐合理,并便于操作测试。

2. 电池组合

将饱和 KCl 溶液注入 50ml 的小烧杯中,制成盐桥,再将所制备的锌电极和铜电极以盐桥连接起来,组成 Cu-Zn 电池装置。(如图 1)。

3. 同法组成下列电池

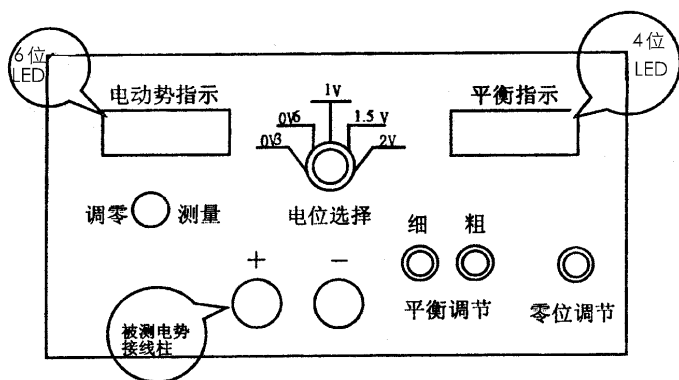


图2 EM-2 数字式电位差计板面示意图

$\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{KCl (饱和)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$
 $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl (饱和)} || \text{CuSO}_4 (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Cu}$
 $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{CuSO}_4 (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Cu}$

测量步骤

(1) 请教师检查线路,认为无误后,再接外电源,两组 LED 显示即亮。预热 5 分钟。如测量端开路,则显示在测量值和“全为 7”之间切换。左 LED 显示为内值高精度电压源的值,右 LED 通常为“999”“-999”。如显示均为 7,则指示被测电动势超量程。

(2) 选档。

“电位调节”分别对应 $0-0.3\text{V}$, $0.3-0.6\text{V}$, $0.6-1\text{V}$, $1-1.5\text{V}$, $1.5-2\text{V}$ 。各档之间有一定的交叉。也就是说,如被测电动势在 0.3V 左右,则选择 0.3V 和 0.6V 档都可以。选档有两种方法:

(1) 根据估计的被测电势值,将“电位选择”开关拨至相应的档位。

(2) 任选一档位,如“平衡指示”为“999”,则选此档或需向左换档 如“平衡指示”为“-999”,则选此档或需向右换档。再进一步调节电位器即可选出正确的档位。

(3) 调零。

将前面板上的钮子开关拨至“调零”,调节“零位调节”电位器,使得“平衡指示”数码显示稳定在正零指示上。“电动势指示”此时显示为“……”。

(4) 测量。

将前面板上的钮子开关拨至“测量”位置,调节“平衡调节”处的“粗”“细”调节电位器,使得“平衡指示”数码显示在零值附近。此时,等待“电动势指示”数码显示稳定下来,此即为被测电动势值。须注意的是,为保证极高的仪器精度,比较电路的放大倍数很大以及 $\Sigma/\Delta\text{AD}$ 转换电路的精度很高,因而“电动势指示”和“平衡指示”数码显示在小范围内摆动属正常,摆动数值通常在 ± 2 之间。

(5) 分别测量下列各电池的电动势。

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{CuSO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}$
 $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(0.01000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{CuSO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}$
 $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{KCl(饱和)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$
 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl(饱和)}||\text{CuSO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}$

(6) 注意事项

- a 仪器不要放置在有强电磁场干扰的区域内。
- b 因仪器精度高,测量时应单独放置,不可叠放,也不要用手触摸仪器外壳。
- c “电动势指示”处的数码显示须经过一段时间才可稳定下来。
- d 测试完毕,需将被测电动势及时取下。

数据处理

1. 按饱和甘汞电极电位的温度校正公式 $E_t = 0.242 - 7.6 \times 10^{-4} \times (t - 25) \text{ V}$ 计算室温时饱和甘汞电极的电位。

2. 按公式 (6)、(7)、(8),计算下列电池电动势的理论值:

$\text{Zn}|\text{ZnO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{CuSO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}$
 $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(0.01000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{CuSO}_4(0.1000\text{M mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}$

计算时,物质的浓度要用活度表示,如 $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \gamma_{\pm} C_{\text{Zn}^{2+}}$ 、 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\pm} C_{\text{Cu}^{2+}}$, $\gamma_{\pm}$ 是离子的平均离子活度系数。浓度、温度、离子种类不同, $\gamma_{\pm}$ 的数值不同。 $\gamma_{\pm}$ 的数值见表 1。

浓度	0.1000 mol·dm ⁻³	0.01000 mol·dm ⁻³
CuSO ₄ γ _±	0.1600	0.40
ZnSO ₄ γ _±	0.15	0.387

4. 将计算的理论与实验值进行比较。

5. 根据下列电池的电动势的实验值 $E_{\text{实}}$ 。

$\text{Zn}|\text{Zn SO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{KCl(饱和)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$
 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl(饱和)}||\text{Cu SO}_4(0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}$

分别计算出锌的电极电位及铜的电极电位以及它们的标准电极电位,并与手册中查的标准电极电位进行比较。

二 简易电位差计的组装和使用

仪器与药品

晶体管直流稳压电源 1 台,电阻箱 (9999.9Ω) 3 个,指针式检流计 (10A) 1 台,双刀双掷开关 1 个,单刀双掷开关 (带保护电阻) 1 个,标准电池 1 个,甘汞电极 1 个,铜电极 2 支,锌电极 1 支,电极管 4 支,50mL 烧杯 4 只,饱和 KCl 溶液,0.1000 mol·dm⁻³CuSO₄ 溶

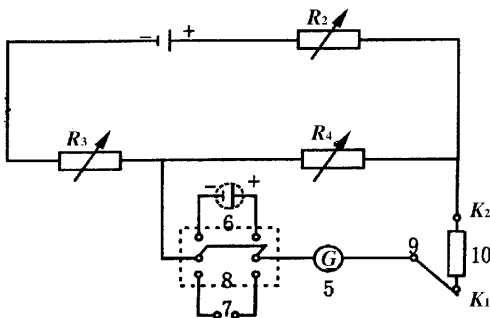


图 3 简易型电位差计线路图

1. 直流稳压电源 R_2, R_3, R_4 可调电阻箱 5. 检流计 6. 标准电池 7. 待测电池 8. 双刀双掷开关 9. 单刀双掷开关 10. 保护电阻

液, $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ZnSO}_4$ 溶液, 待测半电池若干个。

实验步骤

1. 按线路图接好线路, 将 R_4 调在 1018.6Ω , R_3 调在 581.4Ω 使 $R_3 + R_4 = 1600 \Omega$, 接通直流稳压电源, 双刀开关倒向标准电池一边调节 R_2 至检流计不偏转为止。
2. 接上待测电池 (注意电极的正负) 双刀开关倒向待测电池一边, R_2 保持不变, 调整 R_3 及 R_4 。直到检流计指针不偏转为止, 记下读数。注意在调整 R_3 及 R_4 时, 应使 $R_3 + R_4$ 等 1600Ω 。将双刀开关再倒向标准电池一边, 再次复查检流计是否偏转, 若不偏转上述测定值认可, 若有偏转须重调 R_2 使之偏转, 然后倒向待测电池一边重复测定。
3. 换接其它待测电池进行测量。
4. 使 $R_3 + R_4 = 160 \Omega$ 及 $R_3 + R_4 = 16000 \Omega$ 分别重复上述测定。

结果处理

1. 注意室温下标准电池要求校正具体公式如下：

$$E_t = 1.0186 \times [1 - 4.06 \times 10^{-5} (t - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t - 20)^2]$$

2. 将各次测定结果与用电位差计测定的结果进行比较, 并讨论产生误差的原因。

思考题

1. 在测量电动势的过程中, 若检流计光点总是朝一个方向偏转, 可能是什么原因?
2. 为何测电动势要用对消法, 对消法原理是什么?

实验 1.2.3 原电池热力学

实验目的

1. 测定不同温度下电池的电动势；
2. 计算电池内化学变化的热力学函数。

实验原理

当原电池内进行的化学反应是可逆的,而反应又是在恒温、恒压下进行的。这时自由能的变化与电池电动势有下列关系：

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad (1)$$

式中 $\Delta_r G_m$ 是 n 个法拉第电量通过电池所引起的状态变化对体系带来的自由能增量, F 是法拉第常数, E 是电池电动势。

根据吉布斯 - 亥姆荷兹 (Gibbs - Helmholtz) 方程式,对于恒温、恒压下的状态变化则有

$$\left(\frac{\Delta_r G_m}{T} \right)_p = \Delta_r S_m \quad (2)$$

合并 (1) 和 (2) 式得到

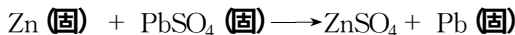
$$\Delta_r S_m = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

知道 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 后,由下式求出 $\Delta_r H_m$

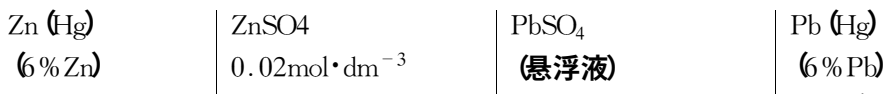
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

由 (1)、(3)、(4) 式可知,只要测出 E 及 E 随 T 的变化, (即电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$) 就可求出 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 等热力学函数。

本实验是把下列化学反应



设计成一个可逆电池



这是一个无迁

移电池,不存在液体接界电势,因而电动势可以测准。略去锌汞齐,铅汞齐的生成热,则根据测定不同温度下的电动势数据,以温度对电动势作图,从曲线的斜率可以求出任一温度下的 $\frac{dE}{dT}$ 值,利用公式 (1)、(3)、(4) 可求出该反应的热力学函数 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 等。

也可以设计程序用微机处理所测得的 E 与 T 值得出 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 。

电池电动势利用补偿法测定,电位差计就是根据补偿法原理而制造的电学测量仪器。

仪器与药品

UJ-25 型电位差计 1 台,标准电池 (T 级) 1 个,直流复射式检流计 (分度值 10^{-8} 安/分度) 1 台,晶体管稳压电源 1 台,原电池 1 个,水银温度计 ($0 \sim 50^{\circ}\text{C}$, $1/10$ 分度) 1 支,导线若干。汞,锌 (6%), 铅 (6%), $0.025\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 稀 H_2SO_4 溶液, $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 溶液。

实验步骤

1. 待测电池的制备:

用称量法称准 6% 的锌或铅,加入研钵中与汞一起研磨片刻,至锌粒、铅粒溶于汞后,加入少量的 ($0.025\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 稀 H_2SO_4 溶液) 继续研磨。加酸的目的在于防止在表面上生成氧化物的浮渣,同时加快汞齐化。汞齐化后先用蒸馏水洗,再用 ZnSO_4 溶液洗 3-4 次。所得的汞齐加入电极管中 (见图 1), 要使铂

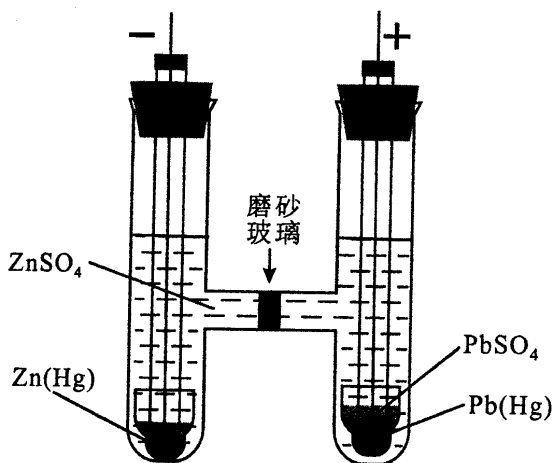


图 1 Zn-Pb 电池

金丝能够全部浸没。如锌汞齐表面形成较稠的淤渣,可以稍加温而使其易于流动。

配制 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 溶液,加到锌汞齐上。而铅汞齐上则加入带有悬浮的 PbSO_4 颗粒的 ZnSO_4 溶液。(在 100 毫升 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 溶液,加入约 2 克 PbSO_4 ,剧烈地摇动即成为带有悬浮的 PbSO_4 颗粒的 ZnSO_4 溶液)。加时要小心,不要让 PbSO_4 跑到锌极上。

将已装好试剂的电极管小心地分别加入 H 管中。H 管中加入 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 溶液,直至淹过 H 管横臂连结部。在 H 形管横臂上放有磨砂玻璃片,或塞有洁净的玻璃毛,以防止悬浮的 PbSO_4 固体沾污锌电极。在管口塞紧橡皮塞。

2. 打开恒温槽进行恒温,使温度达到需要的温度,并观察温度波动情况,温度波动范围应低于 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

3. 将电位计与其它仪器的线路接好。进行“标准化”熟悉仪器使用方法。

4. 把被测的原电池放入恒温槽中恒温,待过 15 分钟后,测定其电动势,每隔 1 分钟测一次直至稳定,要求变动范围不大于 ($\pm 0.1\text{mV}$)。

5. 然后使恒温槽每次升温 5°C 重复上述步骤。共测 5~6 点。

数据处理

1. 将所得的电动势 E 与绝对温度 T 作图。并由图上的曲线求取 25°C , 30°C 时的 E 和 $\frac{dE}{dT}$ 数值。 $\frac{dE}{dT}$ 值是通过作曲线的切线 (用镜面法可参阅最大气泡法测表面张力实验附录), 由切线的斜率求得。

2. 利用方程 (1)、(3)、(4) 计算 25°C , 30°C 时的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 的数值。

3. 根据 $\Delta_r G_m$ 值, 计算该反应的平衡常数 K , 利用列夏忒里原理解释实验结果。

思考题

1. 测量电动势为什么要用补偿法? 补偿法的原理是什么?
2. 你如何判断原电池放入恒温槽后已达恒温?
3. 为什么不能使原电池倾斜、倒转、摇动、躺放?
4. 在测定电动势或标准化时为什么要瞬时按下电键而不能长时间按下?

应用实验

用测定电动势方法测微溶盐 AgCl 的溶度积。

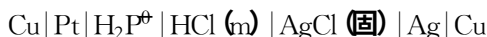
实验 1.2.4 电动势法测活度系数

实验目的

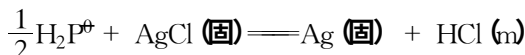
1. 用电动势法测定不同浓度盐酸溶液中的平均离子活度系数, 并计算盐酸溶液的活度。
2. 学会铂黑电极和银—氯化银电极的制备与处理。

实验原理

用电动势法测定溶液的活度系数, 首先需要将待测溶液布置成一个可逆电池。为了避免产生无法测定的液体接界电势。提高测定的准确度, 一般只要有可能, 总是布置成单液电池, 本实验就是将盐酸溶液布置成一个无液体接界的单液电池。



其电池反应为



电池电势为 E

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Ag}} \cdot \alpha_{\text{HCl}}}{\alpha_{\text{AgCl}} f} \quad (1)$$

由于 Ag 和 AgCl 皆为固体,可指定活度为 1,且压力在 $P^\ominus$ 大气压附近,氢气可视理想气体,可以用压力代替逸度, (1) 式简化为

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{HCl}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{(m_{\pm} \gamma_{\pm})^2}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \\ &= E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) - \frac{2RT}{F} \ln P_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: $\alpha_{\text{HCl}} = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-} = \alpha_{\pm}^2 (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^2$

由于 $m_{\pm}$ 是盐酸的平均浓度,也就是盐酸的重量摩尔浓度 m ,故 (2) 式可改为

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \quad (3)$$

令

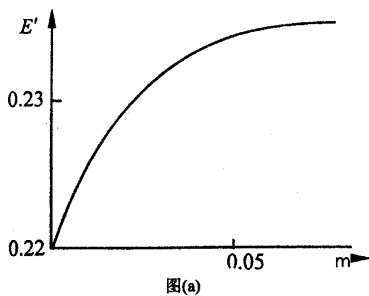
$$K = 2.303 \frac{RT}{F}$$

则 (3) 式为

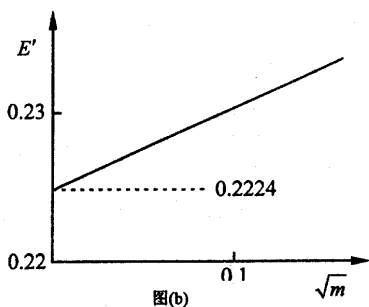
$$E = E^\ominus - 2K \lg \gamma_{\pm} - 2K \lg m + 0.5K \lg P_{\text{H}_2} \quad (4)$$

由 (4) 式知,只要知道 $E^\ominus$,由电池电动势 E 及盐酸的重量摩尔浓度 m 和氢气压分压 P 便可求得浓度为 m 的盐酸的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 。

为了确定 $E^\ominus$,可将 (4) 式改为



图(a)



图(b)

图 1 作图法求 $E^\ominus$

$$E - 0.5K \lg P_{\text{H}_2} + 2K \lg m = E^\ominus - 2K \lg \gamma_{\pm}$$

令 $E' = E - 0.5K \lg P_{\text{H}_2} + 2K \lg m$ 则

$$E' = E^\ominus - 2K \lg \gamma_{\pm} \quad (6)$$

由于

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma_{\pm} = 1 \quad (7)$$

所以

$$\lim_{m \rightarrow 0} E' = E^\ominus \quad (8)$$

由 (8) 式可知,如果测定一系列浓度下的电池电动势,并算出 E' ,然后做图,将结果外延至 $m=0$,这时可得 E' 的极限值,这个极限值即为 $E^\oplus$ 。

实验表明:若以 E' 对 m 直接做图,在 m 接近零处,曲率很大,不能得到准确的结果。经验及理论皆表明,若以 E' 对 $\sqrt{m}$ 作图,则外延无困难 (图 1b)

除用上述的外推法求 $E^\oplus$ 外,还可以借用 *Debye - Hiickel* 活度系数的极限公式:

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$$

式中 $A=0.512$, I 为离子强度

对于 1-1 价电解质

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.521 \sqrt{m}$$

将上式代入 (6) 式得:

$$E - 0.5K \lg P_{H_2} + 2K \lg m - 2K \times 0.512 \sqrt{m} = E^\oplus \quad (9)$$

设 (9) 式的左边为 E'' ,则 E'' 应为常数即 $E^\oplus$,但 D-H 极限公式只适用于非常稀的溶液, E'' 并非常数,我们可把 E'' 对 m 作图。如图 2,这样可得近似的直线,从此外推得 $E^\oplus$ 值,有了 $E^\oplus$ 数值后,不同浓度的 HCl 的 $\gamma_{\pm}$ 即能求出。

氢气的分压 P_{H_2} 应近似为实验时的大气压减去水的饱和蒸气压 P_W 再加上气泡出口至液面的液柱差 P_L ,即 $P_{H_2} = P - P_W - P_L$ 。

仪器与药品

电解氢装置 1 套,整流器 1 台,氢气净化装置 1 套,恒温槽 1 套,UJ-25 型电位差计 1 台,标准电池 1 个,光点反射检流计 1 台,直流稳压电源 2 台,银-氯化银电极 6 个,铂电极 (实验者需另镀铂黑) 1 个,大气压力计 1 台,电解池 1 个,铂电极 1 个 (镀铂黑用),电流表 1 个,电压表 1 个,滑线电阻 1 个,导线若干,试管 6 支,酒精灯 1 个,0-400℃ 温度计 1 支,可调变压器 1 台,钨石棉,氯铂酸,1 mol·dm⁻³ H₂SO₄ 溶液,重蒸馏水。

浓度为 0.100 mol·dm⁻³, 0.0800 mol·dm⁻³, 0.0600 mol·dm⁻³, 0.0400 mol·dm⁻³, 0.0200 mol·dm⁻³, 0.0100 mol·dm⁻³ HCl (优级纯) 溶液,重蒸馏水。

实验步骤

1. 制备铂黑电极。

2. 先用重蒸留水洗净铂黑电极及电极池,再用少量待测液洗涤三次,最后装入此待测液,并插入与此待测溶液已平衡了的 Ag-AgCl 电极,由此构成测量电池 (图 3)。

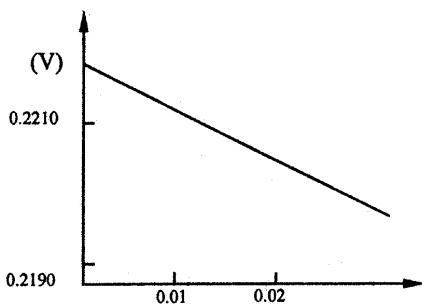


图 2 外推法求 $E^\oplus$

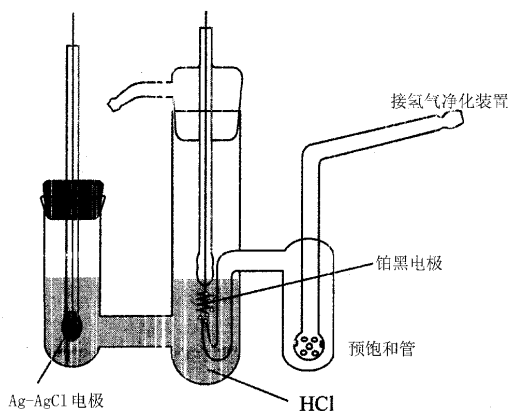


图3 测量电池

3. 将此电池浸入恒温槽中,恒温槽水面应高于电池的液面,将恒温槽控温在 $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

4. 在电池的进气口接上从氢气净化装置过来的乳胶管。

5. 开启电解氢装置的电源,调节电解电流 2~3 安培,调节氢气净化装置(详见附录氢气的制备与纯化)中的钨石棉管的加热电压,使其温度保持在 200°C 左右。

6. 调节乳胶管上的螺旋夹,使氢气泡一个一个的稳定而均匀地通过电池。

7. 以氢电极为负极,银-氯化银电极为正极接好电位差计线路,调节好电位差计的工作电流。

8. 从通入氢气起,每隔十分钟测一次电池电动势,接近平衡时,每隔 5 分钟内电动势的变化不大于 ± 0.02 毫伏,即可认为达到平衡,并记录此数据。

9. 换上同浓度的溶液再重复测定一次,若此次平衡后的电动势与前次的结果相差不超过 ± 0.05 毫伏即可认为测量是可靠的。取几次结果的平均值作为该浓度下电池的电动势。

10. 换另一浓度的溶液依同样方法进行测定直至所有浓度全部测定完毕。

11. 注意记录实验时的大气压,一天之内不应少于 4 次,然后上午取一次平均值,下午又取一次平均值。

注意事项:

1. 测量时应从浓度稀者开始。并依次增大浓度。

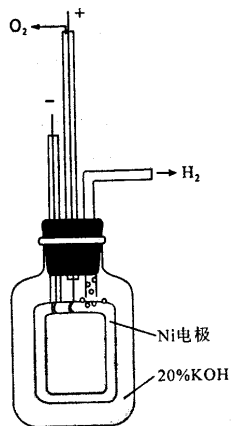


图4 电解氢装置图

2. 测量完毕 $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 电极应迅速插回原来的平衡溶液中, 铂黑电极应洗净并注入重蒸馏水中浸泡。

3. 随时观察电解氢装置, 勿使电解液冲出 (若电解液面升的过高, 可调小电源电流)。

4. 随时观察铂石棉的温度, 一定保持在 200°C 左右。

5. 随时观察氢气泡是否一个一个的稳定而均匀地通过电池。

数据处理:

1. 用 $C = 0.99970m - 0.1817m^2$ 关系从已知 HCl 摩尔浓度换成质量摩尔浓度 (此关系式适用 25°C)。或者直接测量 HCl 的密度进行换算。

2. 表列各浓度时电池电动势 E 数值, 并将各浓度溶液的 E' 计算出来。 (25°C 时 $K = 0.059156$)。

3. 以 E' 为纵坐标 $\sqrt{m}$ 为横坐标做图, 外延曲线至 $\sqrt{m}$, 其截距就是 $E^\ominus$ 。

4. 计算各浓度盐酸的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 。

思考题

1. 电动势法测活度系数有什么优越性?

2. 你认为应注意哪些因素使所测的活度系数准确?

3. 在测量电池中能否用汞电极代替氢电极? 为什么?

4. HCl 溶液的配置和洗涤电极, 电极池均要采用导电水, 为什么?

附录

氢气的制备与纯化

在电化学实验中, 常需用纯净的氢气, 例如制备氢电极, 测定氢超电位等。制备纯氢的方法很多。在电化学实验中, 一般均用电解法, 其优点是简便, 可以长时间连续操作。制出氢的纯度也较高, 经过适当处理就可以用于电化学实验。

电解氢可采用金属镍作电极, 以 20% 的氢氧化钾溶液作为电解液。电解池的构造如图 4, 电解电流密度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$, 如果长时间通过电流, 则阳极区的 KOH 会消耗太多。而使电极受到强烈腐蚀。这可以从电极表面生成一层黑色沉淀物看出, 当电解液颜色变暗时, 可将溶液彻底搅拌。若电解池内电阻变得过大, 甚至接通电源后没有电流, 则应取出电极除去其表面黑颜色沉淀物。使用存放时, 应注意防止碱液对 CO_2 的吸收。电解时严防阳极与阴极混淆, 造成氢气氧气混合, 发生爆炸。

用电解法制得氢气纯度可达 $99.7\% \sim 99.8\%$, 所含杂质主要为空气, 氧的含量在 0.1% 以下。为了除氧, 可将氢气通过加热至 $450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 装有丝状还原氧化铜的燃烧层; 或通过 200°C 的镀铂石棉 (此方法除氧效果最好), 或通过活性铜吸氧塔, 然后再用氯化钙和五氧化二磷干燥, 这样净化过的氢气中含有少量的氮, 在一般情况是无害的。

活性铜液的制法如下 将纯铜屑浸在 1:1 的氨水中, 当氧通过时氨与铜作用生成铜氨络离子, 使溶液变成蓝色。当铜表面失去光泽时, 应取出用稀硝酸或盐酸处理, 更换氨水,

重新安装。装铜屑方法如下 在洗净的洗气瓶中装入铜屑或钢丝,盖上盖子,接在水泵上吸入处理液直到铜屑表面呈均匀铜色为止,用水荡洗一次。吸入 1:1 氨水,使所有铜屑均为氨水浸没,以防止铜屑与空气中的氧接触。

本实验氢气净化装置如图 5 所示。

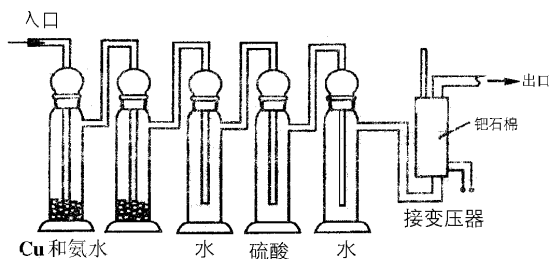


图 5 氢的净化装置

实验 1.2.5 镍在硫酸溶液中的钝化

实验目的

1. 测定镍在硫酸溶液中的恒电势阳极极化曲线及其钝化电位。
2. 了解金属钝化行为的原理和测量方法。
3. 掌握恒电势极化测量的方法。

实验原理

1. 金属的阳极过程

金属的阳极过程是指金属作为阳极发生电化学溶解的过程,如下式表示:



许多生产部门都要涉及到金属的阳极过程,如化学电源、电镀、电解冶金等。

在金属的阳极溶解过程中,其电极电位必须正于其热力学电位,电极过程才能发生,这种电极电位偏离其热力学电位的现象,称为极化。当阳极极化不太大时,阳极过程的速度随着电位变正而逐渐增大,这是金属的正常阳极溶解。但当电极电位正到某一数值时其溶解速度达到最大,此后,阳极溶解速度随着电位变正,反而大幅度地降低,这种现象称为金属的钝化现象,见图 1。

处在钝化状态下的金属,其溶解速度只有极小的数值,在某些情况下,这正是人们所需要的,例如为了保护金属防止腐蚀以及电镀中的不溶性阳极等。在另外一些情况下,金

属钝化却是非常有害的,例如在化学电源,电冶金以及电镀中的可溶性阳极等。

研究金属阳极溶解及钝化通常采用二种方法:控制电位法和控制电流法。由于控制电位法能测到完整的阳极极化曲线,因此在金属钝化现象的研究中,比控制电流法更能反映电极的实际过程。对于大多数金属而言,用控制电位法测得的阳极极化曲线大都具有图 1 中实线中所表示的形式,而用控制电流法

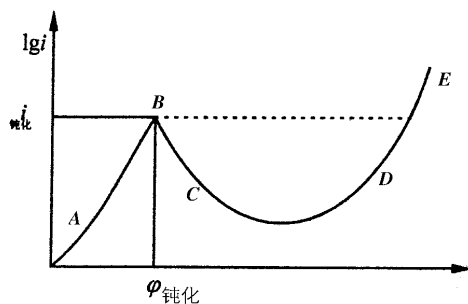


图 1 金属的阳极极化曲线

只能获得图 1 中虚线的形式(即 ABE 线)。从控制电位法测得的极化曲线可以看出,它有一个“负坡度”区域的特点。具有这种特点的极化曲线是无法用控制电流的方法来测量的。因为在同一个电流值 i 可能相应于几个不同的电极电位,因而在控制电流极化时,电极电位将处于一种不稳定状态,并可分为四个区域。

(1) AB 段为活性溶解区,此时金属进行正常的阳极溶解,阳极电流随电位的改变服从所谓的半对数关系。

(2) BC 段为过渡钝化区(负坡度区)。随着电极电位变正达到 B 点之后,此时金属开始发生钝化,随着电位的正移,金属溶解速度不断降低,并过渡到钝化状态。对应于 B 点的电极电位称为临界钝化电位 $\varphi_{\text{钝化}}$,对应的电流密度叫临界钝化电流 $i_{\text{钝化}}$ 。

(3) CD 段为稳定钝化区在此区域内金属的溶解速度降低到最小数值,并且基本上不随电位的变化而改变,此时的电流密度称为钝态金属的稳定溶解电流密度。

(4) DE 段为超钝化区。此时阳极电流又重新随电位的正移而增大,电流增大的原因可能是高价金属离子的产生,也可能是 O_2 的析出,还可能是两者同时出现。

2. 影响金属钝化过程的几个因素

金属钝化现象是十分常见的,人们已对它进行了大量的研究工作,影响金属钝化过程及钝态性质的因素可归纳为以下几点。

(1) 溶液的组成,溶液中存在的氢,卤素离子以及某些具有氧化性的阴离子对金属的钝化现象起着颇为显著的影响。在中性溶液中,金属一般是比较容易钝化的,而在酸性溶液或某些碱性溶液中要困难得多。这是与阳极反应产物的溶解度有关的。卤素离子,特别是氯离子的存在明显地阻止金属的钝化过程,已经钝化了的金属也容易被它破坏(活化),而使金属的阳极溶解速度重新增加。溶液中存在某些具有氧化性的阴离子(如 CrO_4^{2-})则可以促进金属的钝化。

(2) 金属的化学组成和结构不同,各种钝化金属的钝化能力很不相同,以铁、镍、铬三种金属为例,铬最容易钝化,镍次之,铁较差些,因此添加铬、镍可以提高钢铁的钝化能力,不锈钢材是一个极好的例子,一般来说,在合金中添加易钝化金属时可以大大提高合金的钝化能力及钝态的稳定性。

(3) 外界因素(如温度、搅拌等)一般来说,温度升高以及搅拌加剧是可以推迟或防止钝化过程的发生,这显然是与离子的扩散有关。

3. 极化曲线的测量原理和方法

采用控制电位法测量极化曲线时,是将研究电极的电位恒定地维持在所需值,然后测量对应于该电位下的电流。由于电极表面状态在未建立稳定状态之前,电流会随时间而改变,故一般测出的曲线为“暂态”极化曲线。在实际测量中,常采用的控制电位测量方法有下列两种。

(1) 静态法将电极电位较长时间地维持在某一恒定值,同时测量电流随时间的变化,直到电流值基本上达到某一稳定值。如此逐点地测量各个电极电位(例如每隔 20, 50 或 100 毫伏)下的稳定电流值,以获得完整的极化曲线。

(2) 动态法控制电极电位,较慢的速度连续地改变(扫描),并测量对应电位下的瞬时电流值,并以瞬时电流与对应的电极电位作图,获得整个的极化曲线。所采用的扫描速度(即电位变化的速度)需要根据研究体系的性质选定。一般来说,电极表面建立稳定的速度愈慢,则扫描速度也应愈慢,这样才能使所测得的极化曲线与采用静态法的接近。

上述两种方法都已获得了广泛的应用。从其测量结果的比较可以看出,静态法测量结果虽较接近稳态值,但测量时间太长。例如对于钢铁等金属及其合金,为了测量钝态区的稳态电流往往需要在每一个电位下等待几个小时甚至几十个小时,所以在实际工作中,较常采用动态法来测量。本实验亦采用动态法。

目前测定极化曲线通常均使用恒电位仪,它能自动地使被研究电极的电极电位保持在所需的电位值。

仪器与药品

恒电位仪 1 台,秒表 1 只,参比电极(当量硫酸亚汞电极) 1 个, Ni 电极 2 个,石蜡,金相砂纸, $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl} + 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,丙酮,氢气, $5.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl} + 0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。

实验步骤

本实验首先测量 Ni 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阳极极化曲线,再观察 Cl 对 Ni 阳极钝化的影响。其步骤可分为:

(1) 了解仪器的线路及装置。

(2) 洗净电解池,注入 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液于电解池内,并安放辅助电极(Ni 电极)、盐桥、参比电极(当量硫酸亚汞电极等)。通氢气除氧 10 分钟。电池结构如图 2 所示。

(3) 将研究电极(Ni 电极)用金相砂纸擦至镜面光亮,然后在丙酮中清洗除油,用石蜡涂封好多余的面积,再在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中洗 1-2 分钟,除去氧化膜,即可置入电解池内。

(4) 打开恒电位仪的电源开关,预热 5-10 分钟,将恒电位仪调整好。

(5) 连续改变阳极极化电位,直至氧在研究电极表面大量析出为止,同时记录电极电

位(每隔 0.02 伏读一次)及相应的电流值。

(6) 更换溶液和研究电极。使 Ni 电极在 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行阳极极化。重复上述步骤,并记录电极电位及相应的电流值,直至氧在研究电极表面大量析出为止。

(7) 将电极电位反方向极化至比较讯号为零伏时,停止“扫描”。取 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液 5mL 加入电解池,并同时按下停表,每隔 1 分钟记录一次电流数值,直至电流随时间变化不大为止。

(8) 实验完毕,断开电源。取出研究电极和辅助电极,清洗电解池。

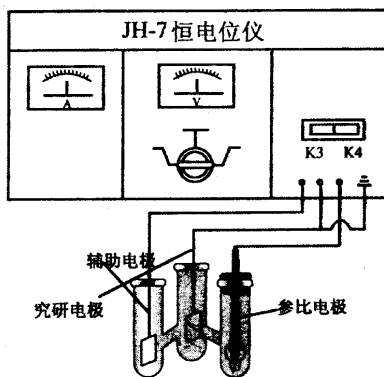


图 2 实验装置示意图

数据处理

1. 将实验记录数据列成表格。
2. 作出 Ni 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的阳极化曲线(即 $i - \varphi$ 曲线)求出 $\varphi_{\text{钝化}}$ 及 $i_{\text{钝化}}$ 的值。
3. 作加入大量 Cl^- 后的 $i - \varphi$ 曲线,讨论所得实验结果及曲线的意义。

思考题

1. 测定钝化曲线为什么不能采用恒电流法?
2. 在测量电路中,参比电极和辅助电极各起什么作用?
3. 什么是致钝电流和维钝电流?它们有什么不同?
4. 阳极保护的基本原理是什么?什么样的介质才适宜阳极保护?

第三节 动力学

实验 1.3.1 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 I^- 反应动力学 (碘钟反应)

实验目的

1. 用补偿法测定不同温度下水溶液 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中氧化 I^- 的反应速率常数 K 。
2. 计算反应的活化能 E_a 。

实验原理

(一) 水溶液中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 I^- 的反应是典型的离子反应。其反应方程式可用下式表示：



在温度及离子强度不变时,上述动力学方程式为：

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}^-]^n \quad (2)$$

通常认为上述反应经历两个步骤：



(3) 为反应速度控制步骤,因此,反应式 (1) 的反应速率方程可表示为：

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-] \quad (5)$$

即式 (2) 中 $m = n = 1$ 。

若上述反应过程中维持 $[\text{I}^-]$ 不变 (或控制 I^- 的初始浓度远大于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的初始浓度,即 $[\text{I}^-]_0$ 、 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$), 则由式 (5) 得出

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k_1 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (6)$$

式中 $k_1 = k [\text{I}^-]$, 称为准一级反应速率常数。积分式 (6) 得：

$$\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = -k_1 t + \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \quad (7)$$

式中 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 为反应在 t 时刻的浓度, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ 为反应在 $t=0$ 时的浓度 (称初始浓度)。

可见若求得一系列时间 t 的 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, 作 $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 对时间 t 图, 应得一直线, 由直线的斜率可求得反应速率常数 k_1 。

通常测定某一反应的反应速率是当反应达到一定的时间间隔, 用物理或化学方法测定反应物或生成物浓度的变化, 然后处理而获得结果, 而碘钟反应 (也可称为补偿反应) 测反应速率则是在反应物或生成物浓度起了一定变化后测定其时间间隔。

为了维持 $[I^-]$ 在反应过程中不变,本实验采用加入 $S_2O_3^{2-}$ 的方法。因反应 (I) 中生成的 I_2 被还原成 I^- ,其反应式为:



式 (8) 的反应比式 (I) 的反应快,可认为瞬间完成。因此,在碘化钾和过硫酸钾的混合溶液中预先加入定量已知浓度的硫代硫酸钠和淀粉溶液,使反应 (I) 中生成的 I_2 立即被还原为 I^- ,而保持 $[I^-]$ 不变。待此定量的硫代硫酸钠消耗完,反应 (I) 中生成的 I_2 立即与淀粉作用,溶液呈蓝色,记下时间。再加入另一份同量的硫代硫酸钠溶液,蓝色消失。当硫代硫酸钠又消耗完时,溶液再次显示蓝色,再记下反应经过的时间,如此继续进行, $[I^-]$ 始终保持不变。

由加入的硫代硫酸钠溶液的体积及其浓度,可以算出在每次溶液呈现蓝色时所消耗的硫代硫酸钠的量,从而求出此时刻的 $S_2O_8^{2-}$,得到一系列的过硫酸钾浓度及其对应的反应时间 t ,以求反应速率常数 K_1 。

改变反应温度,可求得不同反应温度时的 K_1 值,再按阿累尼乌斯公式求算反应的活化能 E_a ,根据阿累尼乌斯公式:

$$K = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

式中 k 为反应速率, A 为指数前因子, E_a 为反应的表现活化能。 R 为气体常数, T 为反应温度,式 (9) 取对数:

$$\ln K = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (10)$$

可见,若在实验温度范围内, E_a 不随温度变化,测得一系列不同温度时的值。作 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 图,由直线的斜率可求得 E_a 。

仪器与药品

恒温槽 1 套,电子秒表 1 只,500 μ l 微量吸液器 1 支,25mL 移液管 1 支,10mL 移液管 2 支,10mL 量筒 1 只,反应大试管 2 个,洗耳球 1 个,50mL 烧杯 3 个,洗瓶 1 个,不锈钢环形搅拌器 1 只,KI 溶液 (0.1000mol $\cdot$ dm $^{-3}$), $K_2S_2O_8$ 溶液 (0.050mol $\cdot$ dm $^{-3}$), $Na_2S_2O_3$ 溶液 (0.0125mol $\cdot$ dm $^{-3}$),淀粉溶液 (1%)。

实验步骤

1. 将恒温槽调至所需温度恒温,备用。
2. 在洗净并干燥的大试管中加入 25mL 蒸馏水和 10mL KI 溶液,再加入 2mL 淀粉溶液,放入恒温槽中恒温。与此同时,将盛有 $K_2S_2O_8$ 溶液的容量瓶也置于恒温槽中恒温。
3. 15 分钟后用微量吸液器吸取 500 μ l 硫代硫酸钠溶液注入上述大试管中,并在大试管中放入一环形搅拌器,搅拌溶液使其混合均匀。
4. 用移液管移取 10mL 已恒温的 $K_2S_2O_8$ 溶液注入反应的大试管中,当溶液流出一半时,开动电子秒表,作为反应开始时间。溶液流完后,搅拌溶液使之均匀。注意溶液颜色变化,当溶液呈现蓝色时暂停电子秒表,记下时间读数,立即再用微量吸液器吸取

500 μL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液注入大试管中,搅拌溶液并开动电子秒表,这时蓝色消失,当溶液再次呈现蓝色时,再暂停电子秒表,记下溶液变蓝色的时间。如此重复上述操作 8~10 次 (加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时应尽可能细心、准确)。

5. 调节升高恒温槽的温度,每隔 4℃ 重复上述实验,共 5~6 个温度间隔。

实验结果处理

1. 列表记录有关数据。

反应 t 时刻的 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 用下式计算:

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \times 10 - n \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{47 + n \times 0.5} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

式中 n 为加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的次数。

2. 分别用电子计算机和作图法求不同温度下的反应速率常数 k_1 值。

3. 用作图法求反应的活化能 E_a 。

思考题

1. 碘钟反应的基本条件是什么?

2. 根据实验原理及实验方法,活化能的测定是否可以简化。

结果要求及文献值

1. 在实验温度范围内 $E_a = 50.0 \pm 5 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$

2. 文献值 25℃, 离子强度, $I = 0.1$, $-\lg [\text{H}^+] = 3.3$, 式 (5) 的速率常数 $k = 2.84 \times 10^{-3} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-2})$, 反应的活化焓 $\Delta H_m = 49.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

选做实验:

(二) 初始速率法测反应级数

实验目的

1. 用初始速率法测定水溶液中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化 I^- 反应的反应级数 n 。

实验原理

由前述已知反应:



在温度及离子强度不变时,其动力学方程式为:

$$\frac{-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}^-]^n \quad (2)$$

式 (2) 中 m 、 n 分别为过硫酸根离子和碘离子浓度的指数。 $m + n$ 为反应的反应级数,可以通过实验测定。测定反应级数的实验方法很多,下面介绍一种方法,初始速率法。

由式 (2) ,若以平均速率代替瞬时速率,则有 :

$$\left(\frac{-\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right) = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}^-]^n \tag{11}$$

式中注脚表示反应开始时的平均速率,式 (11) 取对数 :

$$\ln \left[\frac{-\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right] = \ln k + m \ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + n \ln [\text{I}^-] \tag{12}$$

由式 (12) 可知,若固定 $[\text{I}^-]$ 不变,改变过硫酸根离子的初始浓度,求得反应开始时的平均速率 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$,然后以平均速率的对数对不同初始浓度的硫酸根离子浓度对数作图,直线的斜率就是过硫酸根离子浓度的指数 m 。同理固定 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$,改变碘离子的初始浓度,也应能求得碘离子浓度的指数 n ,从而得到反应级数 $m + n$ 。

仪器与药品

恒温槽 1 套,电子秒表 1 只,10mL 移液管 3 支、1mL 移液管 2 支,10mL 量筒 1 只,反应大试管 6 个,洗耳球 1 个,100 mL 烧杯 4 个,洗瓶 1 个,KI 溶液 (0. 1000mol·dm⁻³), K₂S₂O₈ 溶液 (0. 050mol·dm⁻³), 淀粉溶液 (1 %), Na₂S₂O₃ 溶液 (0. 0125mol·dm⁻³), NH₄NO₃ 溶液 (0.05 mol·dm⁻³), (NH₄)₂SO₄ 溶液 (0.05 mol·dm⁻³)。

实验步骤

- 1. 把恒温槽调至所需温度恒温待用。
- 2. 在一干净并干燥的大试管 (A) 中,加入 10 mL0.050mol·dm⁻³的 S₂O₈²⁻ 和 1mL 淀粉溶液,恒温。在另一大试管 (B) 中,加入 10mL0. 1mol·dm⁻³ KI 和 1mL0. 0125mol·dm⁻³ Na₂S₂O₃,恒温,15 分钟后,将 (A) 管的溶液倒入 (B) 管中,开启电子秒表,作为反应的起始时间,再将 (B) 管中的溶液倒回 (A) 管中,然后又将 (A) 倒回 (B),将 (B) 管放入恒温槽中恒温,记录出现蓝色的时间。
- 3. 用同样方法,按表 1、表 2 进行实验,其中 (A) 管加 (a) (b) 和 1mL 淀粉, (B) 管加入 (c)、(d)。

表 1 各不同溶液所需的毫升数

NO	(a) [S ₂ O ₈ ²⁻] 0. 05mol·dm ⁻³	(b) [NH ₄ NO ₃] 0. 05mol·dm ⁻³	(c) [S ₂ O ₃ ²⁻] 0. 001255mol·dm ⁻³	(d) [I ⁻] 0. 1mol·dm ⁻³
1	10	0	1	10
2	10	2	1	8
3	10	3	1	7
4	10	4	1	6
5	10	5	1	5
6	10	6	1	4

表 2 各不同溶液所需的毫升数

NO	(a) [S ₂ O ₈ ²⁻] 0.05mol·dm ⁻³	(b) [(NH ₄) ₂ SO ₄] 0.05mol·dm ⁻³	(c) [S ₂ O ₃ ²⁻] 0.0125mol·dm ⁻³	(d) [I ⁻] 0.1mol·dm ⁻³
1	8	2	1	10
2	7	3	1	10
3	6	4	1	10
4	5	6	1	10
5	4	6	1	10

数据处理

1. 将实验结果列成表格。
2. 作 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$ 对 $\ln [\text{I}^-]$ 图及 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$ 对 $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 图,分别求出 n 和 m 。

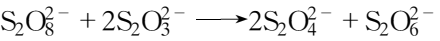
(三) 初始速率法求平均速率和瞬时速率

实验目的

测定反应的平均速率,求反应的 k 和 k_2 。

实验原理

在第一部分的实验中,由于反应引入 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,不可避免 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 也存在氧化还原反应:



有人已经证实,该反应的反应速度在相当宽的浓度范围内与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度无关,其动力学方程式为:

$$\frac{-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = K_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \tag{13}$$

在整个反应体系中,总的反应速率方程式应是:

$$\frac{-d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = K [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-] + k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \tag{14}$$

若式 (14) 以平均速率代替瞬时速率,则:

$$\frac{-\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = K [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-] + k_2 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \tag{15}$$

根据式 (15),固定过硫酸根离子的初始浓度,改变碘离子的初始浓度,求得一系列反应开

始时的平均速率 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$, 然后作 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$ 对 $[\text{I}^-]$ 图, 由直线的斜率及截距, 可求 K 和 K_2 。

实验步骤

与 (二) 相同

数据处理

1. 求得一系列反应开始时的平均速率 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$ 。
2. 然后作 $\left(-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}\right)_{\text{初}}$ 对 $[\text{I}^-]$ 图, 由直线的斜率及截距可求 k 和 k_2 。

根据 (二) 的实验结果, 即可进行数据处理, 这部分工作用计算机计算。

思考题

1. 初始速率法求反应级数是微分法求反应级数的一种方法。用开始反应的反应速率值求反应级数有什么优点。
2. 为什么能用平均速率代替瞬时速率。

实验 1.3.2 蔗糖转化反应 (一)

实验目的

1. 测定蔗糖转化的反应速率常数和半衰期。
2. 了解反应的反应物浓度与旋光度之间的关系。
3. 了解旋光仪的基本原理, 掌握旋光仪的使用方法。

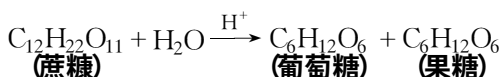
实验原理

在动力学中, 确定反应速度的基础是反应开始后经过不同时间反应物浓度的变化。

在实际过程中, 随着反应物浓度在反应的过程中不断变化, 往往也导致着某些物理量 (如 旋光度等等) 的不断变化。若这些物理量是待测浓度的单值函数, 又不受体系中其他物质的影响, 通过测定某物理量在反应过程中的变化, 就可以迅速、简便的达到测定反应速度的目的。

在本实验中, 利用旋光仪测定蔗糖转化过程中, 体系旋光度的变化, 来求得该反应的反应速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 。

蔗糖转化的反应方程式是：



这是一个二级反应,在纯水中此反应的速度极慢,通常需要在催化作用下进行。由于反应时水是大量存在的,尽管有部分的水分子参加了反应,但可近似的认为整个反应过程中水的浓度是恒定的。而 H^+ 是催化剂,其浓度也保持不变,因此蔗糖转化反应可以看作为一级反应。一级反应的反应速率方程可用下式表示:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1)$$

式中 k 为反应速率常数。

C_A 为时间 t 的反应物浓度。

将 (1) 式积分得:

$$\ln C_A = -kt + \ln C_A^0 \quad (2)$$

式中 C_A^0 为反应开始时蔗糖的浓度。

当 $C_A = \frac{1}{2} C_A^0$ 时, t 可用 $t_{1/2}$ 表示即为反应的半衰期

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{K} \quad (3)$$

蔗糖及其转化产物都含有不对称的碳原子,它们都具有旋光性,但是它们的旋光能力不同,故可以利用体系在反应过程中旋光度的变化来度量反应的进程。

测量物质旋光度所用的仪器称为旋光仪。溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质的旋光能力、溶剂性质、溶液的浓度、样品管长度、光源波长及温度等均有关,当其它条件均固定时,旋光度与反应物浓度 C 呈线性关系即:

$$\alpha = KC \quad (4)$$

式中比例常数 K 与物质的旋光能力、溶剂性质、样品管长度、温度等有关。

物质的旋光能力用比旋光度来度量,比旋光度可用下式表示:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{LC} \quad (5)$$

式中 20 为实验温度 20°C , D 是指所用钠光灯光源波长 589 毫微米; α 为测得的旋光度(度), C 为浓度 (g 克/100ml), L 为液层厚度 (常以 10cm 为单位)。

作为反应物的蔗糖是右旋性的物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 66.6^\circ$; 生成物中葡萄糖也是右旋性的物质,其比旋光 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^\circ$, 但果糖是左旋物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 91.9^\circ$ 。由于生成物中果糖的左旋性比葡萄糖右旋性大,所以生成物呈现左旋性质,因此随着反应的进行,体系的右旋角不断减小,反应至某一瞬间,体系的旋光度可恰好等于零,而后就变成左旋直至蔗糖完全转化,这时左旋角达到最大值 α_∞ 。

设最初体系的旋光度为:

$$\alpha^0 = K_{\text{反}} C_A^0 \quad (t=0, \text{蔗糖尚未转化}) \quad (6)$$

最终体系的旋光度为

$$\alpha_\infty = K_{\text{生}} C_A^0 \quad (t=\infty, \text{蔗糖已完全转化}) \quad (7)$$

式 (6)、(7) 中 $K_{\text{反}}$ 和 $K_{\text{生}}$ 分别为反应物与生物成物的比例常数,当时间为 t 时,蔗糖浓度为 C_A , 此时旋光 α_t 为

$$\alpha_t = K_{\text{反}} C_A + K_{\text{生}} (C_A^0 - C_A) \quad (8)$$

由 (6)、(7)、(8) 三式联立可以解得：

$$C_A^0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{K_{\text{反}} - K_{\text{生}}} = K' (\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \quad (9)$$

$$C_A = \frac{\alpha_t - \alpha_{\infty}}{K_{\text{反}} - K_{\text{生}}} = K' (\alpha_t - \alpha_{\infty}) \quad (10)$$

将 (9)、(10) 两式代入 (2) 式即得：

$$\ln (\alpha_t - \alpha_{\infty}) = -kt + \ln (\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \quad (11)$$

由 (11) 式可以看出,若以 $\ln (\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对 t 作图为一一直线,从直线的斜率可求得反应速度常数 k 。

仪器与药品

旋光仪 1 台,旋光管 1 支,恒温槽 1 套,秒表 1 只,25mL 移液管 2 支,100mL 带塞锥形瓶 2 只,擦镜纸,滤纸,蔗糖溶液 20%, $4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液。

实验步骤

1. 了解和熟悉旋光仪的构造和使用注意事项 (参阅大学化学实验 – 基本知识与技术 (上) 3.15.4)

2. 用蒸馏水校正仪器的零点 蒸馏水为非旋光物质,可以用它找出仪器的零点 ($\alpha = 0$ 时仪器对应的刻度)。校正时,先洗净样品管一端加上盖子并向管内灌满蒸馏水,盖上玻片,管中不应有空气泡存在,加水时应使液体形成一凸出液面,然后盖上玻片,再旋紧套盖,使玻片紧贴于旋光管,勿使漏水,但必须注意旋紧套盖时不能用力过猛,以免玻璃片压碎。用滤纸将样品管擦干,再用擦镜纸将样品管二端的玻璃片擦净,将样品管放入旋光仪内。打开光源,调整目镜距使视野清楚,然后旋转检偏镜至观察到的三分或二分视野暗度相等为止,记下检偏镜的旋角 α ,重复测量数次取其平均值,此平均值即为仪器零点。

3. 配制溶液 用粗天平称取 10g 蔗糖溶于 50mL 蒸馏水中,若溶液不清,应过滤一次,另取 $4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 备用,将上述两溶液均置于恒温槽中恒温,备用。

4. 蔗糖转化反应过程旋光度 α_t 的测定：

用移液管取 25mL 蔗糖溶液置于锥形瓶中,再用移液管取 25mL $4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的盐酸加入其中,迅速混匀。当盐酸流入一半时开始记时,作为反应开始的时间。立即用此混合液少量荡洗旋光管两次,然后将反应液充满旋光管盖好玻璃及盖子,用滤纸擦镜纸擦净旋光管,放入旋光仪内,测量各时间的旋光度,第一个数据要求尽快测出,以后每隔 5 分钟测定一次,半小时后可适当放长时间间隔 (因为反应物浓度降低变化速度变慢,可以使测量的时间间隔适当放大) 大约测定 100 分钟后可停止测量。

5. α_{∞} 的测量：

反应完毕后,将样品管内的溶液与锥形瓶内剩余的反应混合液合并放置 48 小时后再在相同温度下恒温测其旋光度,即为 α_{∞} 值。

为了使反应在短时间内反应完毕,可以将合并后的混合液置于 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 水浴内温热

30 分钟,然后冷却至实验温度,测其旋光度即为值,但必须注意水浴温度不可过高,否则将产生副反应,使溶液颜色变黄。加热过程也应避免溶液蒸发,影响浓度的测定。

由于反应混合液的酸度很大,因此旋光管一定要擦净后才能放入旋光仪,以免管外所沾附的反应液腐蚀旋光仪,实验结束后必须洗干净旋光管。

结果处理

1. 将反应过程所测得的旋光度和时间列表,并作出 $\alpha_t - t$ 的曲线图。
2. 在 $\alpha_t - t$ 曲线图上等时间间隔取 8 个数值,并计算出相应 $\alpha_t - \alpha_\infty$ 的和 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 值。
3. 以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图,由直线斜率求出反应速度常数 K ,并计算出反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。
4. 用计算机计算实验数据,作 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 直线似合,求出反应速度常数 k 。

思考题

1. 实验中为什么可以用蒸馏水校正旋光仪的零点?蔗糖转化反应过程中所测的旋光度是否需要零点校正?为什么?
2. 为什么蔗糖可以在粗天平而不是在分析天平上称重?

选做设计性实验—旋光法测定蔗糖转化反应的动力学数据(二)

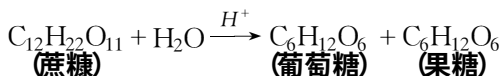
实验目的

1. 学习掌握用旋光法测定宏观动力学基本参数——速率常数 K 、活化能 E_a 及反应级数 n 的实验原理和方法。
2. 加深对这些物理量的理解。

实验原理

1. 速率常数 K 及活化能 E_a 的测定

蔗糖转化反应的方程式为



由于大量水的存在,反应中水的浓度变化极小,因此在催化剂浓度固定的条件下,此反应为一级反应。可推得如下公式:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$$

在恒温条件下,实验测定了不同时间 t 的旋光度 α_t 及 α_∞ ,以 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) \sim t$ 作图,从其斜率可求得该温度下的速率常数 k 。

根据 Arrhenius 公式:

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

或

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

若测定了不同温度下的 K 值,以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图或线性回归,从其斜率 $\frac{E_a}{-R}$ 可求得表现活化能 E_a 。

2. 测定 H^+ 的反应级数 n

在此酸催化的反应中,考虑到浓度对反应速度的影响,则有

$$k = k_0 k_{H^+} C_{H^+}^n$$

式中 k_0 为 $C_{H^+} \rightarrow 0$ 的反应速率常数;

k_{H^+} 为酸化速率常数;

k 为表观速率常数;

n 为 H^+ 的反应级数。

仪器与药品

超级恒温槽 1 套,恒温槽 1 套,旋光仪 1 台,带恒温夹套旋光管 1 只,25mL 移液管 2 支,100mL 带塞锥形瓶 6 只,20% 蔗糖溶液,0.5, 1mol·dm⁻³, 2mol·dm⁻³, 3mol·dm⁻³, 4mol·dm⁻³, 5mol·dm⁻³ HCl 溶液。

实验步骤

1. 本实验用 4 mol·dm⁻³ 盐酸作催化剂,测定 15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃ 的值及活化能。

2. 用不同浓度的盐酸在恒定的温度下,测定 $k_{0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ 、 $k_{1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ 、 $k_{2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ 、 $k_{3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ 、 $k_{4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ 、 $k_{5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$ 求 H^+ 的反应级数 n 。

具体步骤由实验者自己设计,经指导教师认可。

数据处理

1. 以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 作图,从其斜率可求得该温度下的速率常数 k_0 。

2. 算出活化能 E_a 。

3. 作 $K \sim C_{H^+}$ 曲线外推可求得 k_0 。

4. 再由 $\ln(k - k_0) - \ln C_{H^+}$ 作图或线性回归,由直线的斜率可求得反应级数 n 。

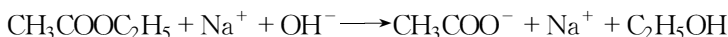
实验 1.3.3 乙酸乙酯皂化反应

实验目的

1. 测定乙酸乙酯皂化反应速率常数,了解反应活化能的测定方法。
2. 了解二级反应的特点,学会用图解算法求出二级反应的反应速率常数。
3. 熟悉电导仪的使用方法。

实验原理

乙酸乙酯皂化反应是二级反应,反应式为:



设在时间 t 时生成物的浓度为 x ,则该反应的动力学方程为:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (1)$$

式中, a 、 b 分别为乙酸乙酯和碱 (NaOH) 的起始浓度, k 为反应的速度常数。若 $a = b = c$,则 (1) 式变为:

$$\frac{dx}{dt} = k(c-x)^2 \quad (2)$$

积分 (2) 式得:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{c-x} \quad (3)$$

由实验测得不同 t 时的 x 值,则可依 (3) 式计算出不同 t 时的 k 值。如果 k 为常数,就可证明反应是二级的。通常是作 $\frac{x}{c-x} - t$ 图,若所得的是直线,也就证明反应是二级的,并可从直线的斜率求出值。

不同时间下的生成物的浓度可用化学分析法测定 (例如分析反应液中的浓度),也可用物理化学分析法测定 (如测量溶液的电导)。本实验用电导法测定。

用电导测定 x 值的依据是:

(1) 假定整个反应是在稀释的水溶液中进行的,因此可以认为是全部电离的,在本实验中我们用测量溶液的电导来求 x 值的变化。参与电导的离子有 OH^- , Na^+ 和 Ac^- (即 HC_3COO^-),而 Na^+ 在反应前后浓度不变。 OH^- 离子的电导率比 Ac^- 的电导率大很多 (即反应物与生成物的电导率差别大)。因此,随着反应的进行, OH^- 离子的浓度不断减少,溶液的电导率也就随着下降。

(2) 在稀溶液中,每种强电解质的电导率 k 与其浓度成正比,而且溶液的总电导率就等于组成溶液电解质的电导率之和。

依据上述两点,对乙酸乙酯皂化反应来说,反应物与生成物只有 NaOH 和 NaAc 是强电解质。如果在稀溶液中反应,则

$$\kappa_0 = A_1 C$$

$$\kappa_{\infty} = A_2 C$$

$$\kappa_t = A_1 (C - x) + A_2 x$$

式中, A_1 、 A_2 是与温度、溶剂、电解质 NaOH 及 NaAc 的性质有关的比例常数。 κ_0 、 κ_{∞} 分别为反应开始和终了时溶液的总电导率(注意若 $a = b$ 此时只有一种电解质,即开始时只有 NaOH,终了时只有 NaAc)。 κ_t 为时间为 t 时溶液的总电导率。由三式得到:

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_1}{\kappa_0 - \kappa_{\infty}} C \quad (4)$$

对于计算公式:

1. 若乙酸乙酯与 NaOH 起始浓度相等(即 $a = b$) 时则计算公式为:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_{\infty}} = CKt \quad (5)$$

或

$$\frac{1}{\kappa_0 - \kappa_t} = \frac{1}{CK(\kappa_0 - \kappa_{\infty})} \frac{1}{t} + \frac{1}{(\kappa_0 - \kappa_{\infty})} \quad (6)$$

或

$$\frac{1}{\kappa_t - \kappa_{\infty}} = \frac{CK}{(\kappa_0 - \kappa_{\infty})} t + \frac{1}{(\kappa_0 - \kappa_{\infty})} \quad (7)$$

(5)、(6)、(7) 式完全等同,将实验数据用 (5)、(6)、(7) 式分别处理,对结果进行分析讨论。

2. 若乙酸乙酯起始浓度 (a) 与 NaOH 起始浓度 (b) 不等,且 $a > b$,则计算公式为:

$$\ln \frac{\alpha(\kappa_0 - \kappa_{\infty}) - b(\kappa_0 - \kappa_t)}{\alpha(\kappa_t - \kappa_{\infty})} = (a - b) Kt \quad (8)$$

从直线方程可知,只要测定了 κ_0 、 κ_{∞} 、及一系列 κ_t 值后,利用 $\frac{\kappa_0 - \kappa_1}{\kappa_1 - \kappa_{\infty}}$ 或 $\ln \frac{\alpha(\kappa_0 - \kappa_{\infty}) - b(\kappa_0 - \kappa_t)}{\alpha(\kappa_t - \kappa_{\infty})}$ 对 t 做图,应得一直线,直线的斜率即是反应速率常数 k 和初始浓度 $(a - b)$ 的乘积, k 的单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

仪器与药品

DJS-308 型电导率仪 1 台,恒温槽 1 套,分析天平 1 台,铂黑电极 1 只,双管电导池(皂化池) 1 支,秒表 1 只,50mL 容量瓶 2 只,100mL 容量瓶 1 个,250mL 容量瓶 1 只,500mL 烧杯 1 只,50mL 烧杯 2 只,10mL 移液管 1 支,25mL 移液管 2 支,洗耳球 2 个,洗瓶 1 个,滴定台 1 个,50mL 碱式滴定管 1 支,250mL 锥形瓶 2 只,乙酸乙酯, HCl (已知浓度,带烧杯) 1 瓶,离子交换水 1 瓶,酚酞指示剂 1 瓶,滴管 2 支。

0.0200 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH (新鲜配制), 0.0100 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaAc (新鲜配制), 0.0100 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH (新鲜配制), 0.0200 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (新鲜配制)。

实验步骤

1. 电导率仪的调节

电导率的原理和使用方法,可参阅大学化学实验基础知识与技术(上)3.15.7)

2. 溶液的配制

本实验所用溶液除 $0.0100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaAc 溶液已预先配好外,其它溶液均由同学们自己配制,供反应用的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 浓度要接近于 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

3. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液

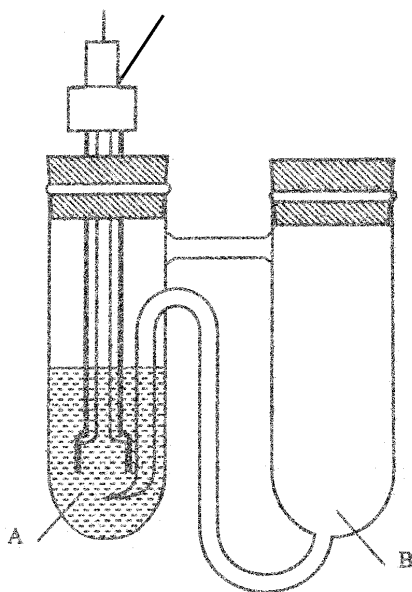


图 1 电导池

(1) 称重法配制 —— $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液 (可略大于 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 在 50mL 容量瓶中加入 3~5mL 重蒸馏水称重,用滴管加入数滴纯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 称重,根据重量计算每一滴 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的重量。计算配制 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 50mL $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液所需的重量,及相应的滴数,滴入后称重,稀释至刻度。

(2) 配制 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液取 $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液 25mL,在 100mL 容量瓶中稀释至刻度。

4. NaOH 溶液

(1) NaOH 溶液浓度标定

取标准 HCl 溶液 10mL,用酚酞作指示剂,以未知 NaOH 溶液滴定,计算 NaOH 溶液浓度。

(2) 在 250mL 容量瓶中配制 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液。

(3) 在 50mL 容量瓶中配制 $0.0100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液 (取 $0.0200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液稀释至刻度即得),供测定用。

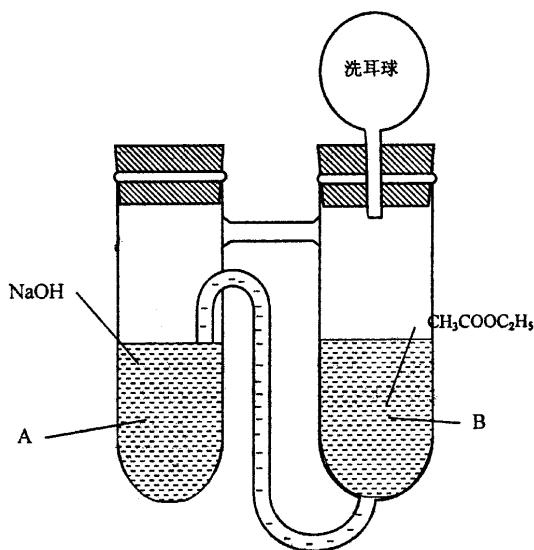


图 2 将乙酸乙酯压入 A 支管示意图

5. κ_{∞} 和 κ_0 的测量

用 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaAc 装入干净的电导池 A 管中,如图 1 所示,液面约高出铂黑片 1cm 为宜。浸入 25°C (或 30°C) 恒温槽内 10 分钟,然后接通电导率仪,测定其电导率,即为 K_{∞} 。按上述操作,测定 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 的溶液的电导,便为 κ_0 。

测量时每种溶液都必须更换一次,重复进行测量,同次测量误差必须在允许范围以内,否则,要进行第三次测量。

注意,每次往电导池中装新样品时,都要先用重蒸馏水淋洗电导池及铂电极三次,接着用待测样洗三次。

6. κ_t 的测定

将干燥,洁净的电导池放在恒温槽中并夹好,用移液管移取 $25 \text{ mL } 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液放入 A 管,用另一支移液管移取 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液 25 mL 放入 B 管中,塞好塞子,以防挥发。如图 2 所示。

将铂电极经重蒸馏水冲洗后,用滤纸小心的吸干电极上的水 (千万不要碰到电极上的铂黑),然后将电极插入 A 管,恒温 10 分钟,打开 B 管塞子,用洗耳球通过 B 管上口,将 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 迅速压入 A 管内与 NaOH 溶液混合, (此时, A 管塞子不要塞紧,挤压洗耳球时不能用力过猛使溶液溅出)。当 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 压入一半时开始计时,反复抽压几次便可混合均匀。每隔 5 分钟读一次数据,共测定一个小时。

实验结束后,将电极用蒸馏水洗净,插入装在蒸馏水的试管中。

数据处理

1. 将测定数据列表 (包括 NaOH 溶液浓度的测定, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的配制, k_0 、 k_∞ 、 k_t 。
2. 根据自己所配制的 NaOH 溶液浓度, ($a = b$ 或者 $a > b$) 将 κ_0 、 κ_1 、 κ_∞ 和 t 分别代入对应的速度方程式, 计算不同时刻 $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{k_1 - k_\infty}$ 或 $\ln \frac{a(b - \kappa_\infty) - b(\kappa_0 - \kappa_1)}{a(\kappa_t - \kappa_\infty)}$ 的值, 并将数据列表。
3. 用作图法由直线斜率, 分别求出对应温度下的反应速率常数 k , 将测量值与理论值比较 ($K = 6.42 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)。

活化能的测定 (选做)

如果实验时间允许, 可依照上述操作步骤和计算方法, 测定另一温度下的反应速率常数 k 值, 再按阿累尼乌斯公式计算反应的活化能 E_a 。

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

式中 k_1 、 k_2 分别为温度 T_1 、 T_2 时测的反应速率常数; R 为理想气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; E_a 为反应活化能。

思考题

1. 为何本实验要在恒温条件下进行, 而且乙酸乙酯和 NaOH 溶液在混合前还要预先恒温。
2. 配制乙酸乙酯溶液时, 为什么在容量瓶中要事先加入适量的重蒸馏水?
3. 为什么乙酸乙酯和 NaOH 溶液浓度要必须足够稀?
4. 本实验除用电导法测量外, 还可以用什么方法测量?
5. 若 $b > a$ 公式 (8) 是否适用? 实验操作中应有那些变化?
6. 实验误差来源?

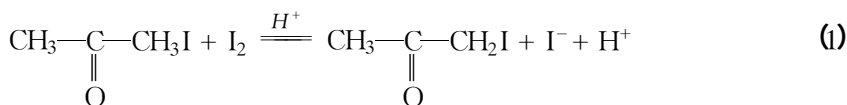
实验 1.3.4 丙酮碘化反应动力学 (设计实验)

实验目的

1. 根据实验原理由同学自己设计实验方案, 包括仪器、药品、实验步骤等。
2. 测定反应速率常数 k 、反应级数 n 、活化能 E_a 。
3. 通过实验加深对复杂反应的理解。

实验原理

丙酮碘化反应是一个复杂反应, 其反应式为:

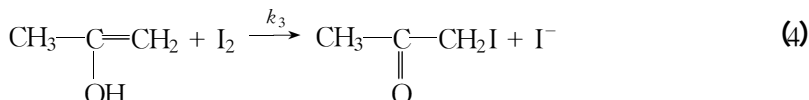
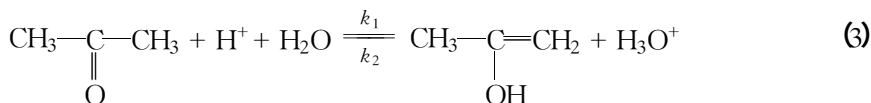


实验测定表明,反应速度在酸性溶液中随氢离子浓度增大而增大。由于反应式中包含产物,故本反应为自催化反应,其动力学方程式为:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = \kappa C_A^p C_{\text{I}_2}^q C_{\text{H}^+}^r \quad (2)$$

式中 C_A 、 C_{I_2} 、 C_{H^+} 分别为反应在时刻丙酮、碘、氢离子的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), κ 为反应速率常数或反应比速,指数 p 、 q 、 r 分别为丙酮、碘、氢离子的反应级数 n 。反应速率、速率常数以及反应级数均可由实验测定。

一般认为,上述反应的反应机理可分为两步:



第一步为丙酮烯醇化反应,其速率常数较小,第二步是烯醇碘化反应,它是一个快速的且能进行到底的反应。

用稳态近似法处理,可以推导证明,当 $k_2 C_{\text{H}^+} \gg k_3 C_{\text{I}_2}$ 时,反应机理与实验证明的反应级数相符。

丙酮碘化反应,对碘的反应级数为零级,即碘的浓度对反应速率没有影响,故式 (2) 可写成:

$$-\frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = \kappa C_A^p C_{\text{H}^+}^r \quad (5)$$

为了测定 p 和 r ,在 $C_A \gg C_{\text{I}_2}$ 、 $C_{\text{H}^+} \gg C_{\text{I}_2}$ 及反应进程不大的条件下进行实验,则反应过程中, C_A 和 C_{H^+} 可近似视为常数,积分式 (5),得:

$$C_{\text{I}_2} = -KC_A^p C_{\text{H}^+}^r t + A' \quad (6)$$

若在不同时刻测得一系列的 C_{I_2} ,以 C_{I_2} 对 t 作图应为一一直线。由直线斜率可求得反应速率常数 κ 及反应级数 n 。

在某一指定温度下,进行两次实验,固定氢离子浓度不变,改变丙酮的浓度,使其为 $C_{A_2} = \mu C_{A_1}$,根据式 (5) 得:

$$\frac{\left[-\frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} \right]_2}{\left[-\frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} \right]_1} = \frac{K\mu C_{A_2}^p C_{\text{H}^+}^r}{K C_{A_1}^p C_{\text{H}^+}^r} = \mu^p$$

则:

$$p = \frac{\frac{\left[-\frac{dC_{I_2}}{dt}\right]_2}{\left[-\frac{dC_{I_2}}{dt}\right]_1}}{\ln \mu} \quad (7)$$

因此,若测得这两次实验的反应速率,则可由已知的 μ 值求得丙酮的反应级数 p 。用同样的方法,改变氢离子浓度,固定丙酮的浓度不变,也可以得到对氢离子的反应级数 r 。

若已经证明: $p = r = 1, q = 0$ 式 (2) 变成:

$$-\frac{dC_{I_2}}{dt} = kC_A C_{H^+} \quad (8)$$

在大量外加酸存在及反应进程不大的条件下,反应过程中的氢离子浓度可视为不变,因此,反应表现为准一级反应或假一级反应:

$$-\frac{dC_{I_2}}{dt} = k' C_A \quad (9)$$

式 (9) 中, $k' = kC_{H^+}$, 即 k' 为与催化剂氢离子浓度有关的准反应比速。

设丙酮及碘的初始浓度分别为 C_A^0 、 $C_{I_2}^0$, 则有:

$$C_A = C_A^0 - (C_{I_2}^0 - C_{I_2}) \quad (10)$$

将式 (10) 代入式 (9) 得:

$$-\frac{dC_{I_2}}{dt} = k' (C_A^0 - C_{I_2}^0 + C_{I_2}) \quad (11)$$

积分式 (11) 得:

$$\begin{aligned} \ln (C_A^0 - C_{I_2}^0 + C_{I_2}) &= -k't + C'' \\ \ln C_A^0 \left[1 - \frac{C_{I_2}^0 - C_{I_2}}{C_A^0} \right] &= k't - \ln C_A^0 + C'' \end{aligned} \quad (12)$$

令 $C'' = -\ln C_A^0 + C''$

则式 (12) 成为:

$$\ln \left[1 - \frac{C_{I_2}^0 - C_{I_2}}{C_A^0} \right] = -k't + C' \quad (13)$$

当反应进程不大时, $C_A^0 \gg (C_{I_2}^0 - C_{I_2})$, $\frac{C_{I_2}^0 - C_{I_2}}{C_A^0} \ll 1$ 将式 (13) 左端展开成级数并忽略其高次项, 得:

$$\ln \left[1 - \frac{C_{I_2}^0 - C_{I_2}}{C_A^0} \right] = -\frac{C_{I_2}^0 - C_{I_2}}{C_A^0} \quad (14)$$

式 (14) 代入式 (13) 得:

$$-\frac{C_{I_2}^0 - C_{I_2}}{C_A^0} = -k't + C' \quad (15)$$

$$-C_{I_2}^0 + C_{I_2} = -C_A^0 k' t + C_A^0 C' \quad (16)$$

$$C_{I_2} = -C_A^0 k' t + C_A^0 C' + C_{I_2}^0 \quad (17)$$

令 $C = -C_A^0 C' + C_{I_2}^0$

由此可见,若在不同时刻 t ,测得一系列 C_{I_2} ,并将其对 t 作图,得一直线,其斜率为 $-C_A^0 k'$,已知丙酮的初始浓度便可求得反应比速 k' 值。改变氢离子浓度,测得的 k' 值应不相同。

改变温度,测得一系列不同温度下的反应比速,由阿仑尼乌斯公式,可求得反应的表观活化能 E_a 。

研究丙酮碘化反应动力学可用化学方法,也可以用物理方法,若用后者,最常用有分光光度法,也可用电化学方法。

仪器及药品

由实验者自己列出清单。

实验步骤

由实验者自己设计实验方案,经指导教师认可。

实验说明

1. 丙酮卤化反应,在 30 年代已被有关学者研究过,据报告,对本实验, H^+ 是催化剂, OH^- 也是催化剂。

2. 丙酮碘化反应, HCl 是最方便的催化剂,其浓度范围为 $0.05 - 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。丙酮和碘的浓度范围一般以 $0.1 - 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为宜。

数据处理

1. 计算不同温度下的 k 值。
2. 求反应级数 n 。
3. 计算反应的活化能 E_a 。

思考题

1. 实验如何证明丙酮碘化的反应速率与碘的浓度的零次方成正比。
2. 根据所给反应机理,用稳态近似假设,推出动力学方程式。
3. 在实验原理的叙述中,不只一次提到反应在“反应进程不大的条件下 ……”为什么要强调这个条件,你是如何理解的,在设计实验时,如何满足这一条件。

实验 1.3.5 酵母酶催化反应 K_M 和 r_{om} 测定

实验目的

1. 掌握用改进的 751G 型分光光度计进行酶催化反应动力学研究的实验原理和方法；
2. 测定以硫堇为底物酵母酶催化反应的米氏常数 K_M 和最大反应速度 r_{om} 。

实验原理

在酶催化下,底物 S 转化为产物 P 按下列机理进行:



式中 E 代表酶,ES 为酶和底物形成的中间络合物。

用“稳态近似法”处理 (1) 式,得

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [E] [P] = 0 \quad (2)$$

令 $[E]_0$ 代表酶的初始总浓度,将 $[E]_0 = [E] + [ES]$ 代入 (2) 式并整理,得

$$[ES] = \frac{k_1 [S] + k_{-2} [P]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + k_{-2} [P]} \cdot [E]_0 \quad (3)$$

所以,反应速度为

$$\begin{aligned} r &= -\frac{d[S]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] \\ &= k_1 [E]_0 [S] - (k_1 [S] + k_{-1}) [ES] \end{aligned} \quad (4)$$

由“稳态近似法”知

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad (5)$$

将 (3) 式和 (5) 式代入 (4) 式,得

$$r = \frac{k_1 k_2 [S] - k_{-1} k_{-2} [P]}{k_1 [S] + k_{-2} [P] + k_{-1} + k_2} \cdot [E]_0 \quad (6)$$

在反应初期, $[P] \rightarrow 0$, $[S] \rightarrow 0$ 所以,由 (6) 式得反应初始速度 r_0 的表达式为

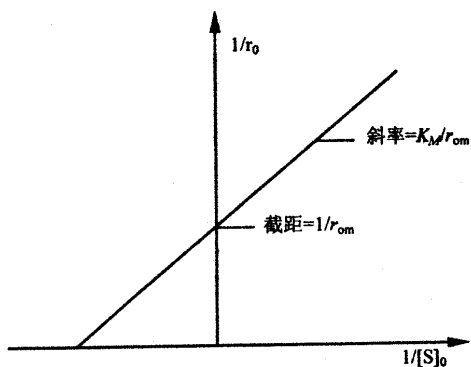
$$r_0 = \frac{k_1 k_2 [S]_0 [E]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{r_{om} [S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (7)$$

式中, $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, $r_{om} = k_2 [E]_0$, $[S]_0$ 为底物初始浓度。

(7) 式两边取倒数,得

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{om}} + \frac{K_M}{r_{om}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \quad (8)$$

按 (8) 式, 实验测出不同 $[S]_0$ 的 r_0 , 以 $\frac{1}{r_0}$ 对 $\frac{1}{[S]_0}$ 作图, 应得一直线 (如图所示), 由直线的斜率和截距即可求出米氏常数 k_M 和最大反应速度 r_{om} 。本实验因底物硫堇的浓度与吸光度成正比, 且按 (8) 式以 $\frac{1}{r_0}$ 对 $\frac{1}{[S]_0}$ 作图求得的 k_M 数值与所用 r_0 的单位无关, 所以本实验通过测定某浓度底物反应初期不同时刻 t 的吸光度 D , 以 D 对 t 作图, 由所得直线的斜率作为该底物浓度下的反应初始速度 r_0 。

图 5 $1/r_0$ 与 $1/[S]_0$ 关系

仪器及药品

751G 分光光度计 1 台, 超级恒温槽 1 套, 分析天平 1 台, 氮气, G_4 玻璃沙漏斗 1 个, 加热电炉 1 个, 500mL 容量瓶 1 个, 400mL 烧杯 1 个, 2mL 移液管 1 支, 柠檬酸 (A.R.), $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ (A.R.), 葡萄糖 (A.R.), 硫堇, 酵母干粉 (食品级, 法国生产), 液体石蜡, 除氧蒸馏水

实验步骤

1. 配制溶液

(1) 标准溶液:

取 $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ (A.R.) 13.2g, 溶于 200mL 除氧蒸馏水中, 加入柠檬酸 (A.R.) 38.7g, 加热溶解, 定溶至 1 升, 制成 $pH=2.5$ 的缓冲溶液, 然后, 向该溶液中加入 2.0g 葡萄糖 (A.R.), 即为标准溶液。

(2) 底物贮备液:

取底物硫堇 0.012g, 移入 500mL 容量瓶中, 用标准溶液溶解至刻度, 浓度为 $2.4 \times 10^{-5} g \cdot mL^{-1}$, 接着, 用氮气除氧一小时。

(3) 酵母酶贮备液:

取 1.60g 酵母干粉加 50mL 除氧蒸馏水溶解, 用 G_4 玻璃砂漏斗过滤, 滤液加数点液体石蜡以隔绝空气。

2. 将改进后具有恒温功能的 751G 型分光光度计与超级恒温槽连接, 开启恒温槽, 调节水温, 使分光光度计样品室的温度恒定在 $313.2 \pm 0.2 K$, 同时把实验中要用的其他溶液也放入恒温槽中恒温。

3. 移取 2.0mL 标准液和 2.0mL 新配制的酵母酶贮备液置于比色皿中, 作为参比。取 $(2.0 - x)$ mL 标准液, x mL 底物贮备液和 2.0 mL 新配制的酵母酶贮备液至另一比色

皿中,并立刻在液面上滴加数滴液体石蜡以隔绝空气,在 598nm 的波长下测定吸光度随时间的变化。每隔 1 分钟记一次 D 值,共计八个点。

4. 改变值 x (x 分别为 0.10,0.20,0.30,0.40,0.50,0.60,0.70,0.80mL) 重复步骤 3 的操作,分别求出不同底物浓度吸光度随时间的变化。

数据处理

1. 根据底物贮备液的浓度和加入的体积,算出底物在样品池中的实际初始浓度 $[S_0]$,并算出 $\frac{1}{[S_0]}$,列入表中。
2. 根据实验步骤三、四测出的数据,作不同底物浓度下的 $D \sim t$ 图,由所得直线的斜率得出不同的反应初速度 γ_0 ,并算出 $\frac{1}{[\gamma_0]}$,列入表中。
3. 依 (8) 式及表数据,以 $\frac{1}{[\gamma_0]}$ 对 $\frac{1}{[S]_0}$ 作图,由所得直线的斜率和截距求出 K_M 和 r_{om} 。

实验说明

1. 酵母酶溶液易变质,故应现用现配。同时,酵母酶溶液与氧气接触时,催化活性下降,严重时会丧失活性,故本实验所用全部溶液均应除氧 除氧后的溶液,在整个实验过程中应该与空气隔绝 (封闭容器用纯氮气保护,开口容器在液面上加一层液体石蜡) 移取溶液时应迅速准确 在实验过程中,所有溶液每隔 2 小时除氧一次。
2. 本实验采用“氮气鼓泡法”除氧,每次 0.5~1 小时。
3. 酵母酶液的浓度,由于酶的来源和规格的差异,可视其情况做适当调整。

思考题

1. 制“无氧蒸馏水”有哪几种方法? 试比较其优缺点。
2. 温度对酶催化反应有何影响? 温度过高或过低,会带来什么后果?
3. 本实验直接用吸光度 D 的时间微商表示反应速度求出的米氏常数 K_M ,与把 D 值换算成浓度后对时间微商表示反应速度求出的米氏常数,在单位和数值上均无差异,为什么?

酵母酶催化反应 r_0 和 $[S]_0$ 数据表

序号	加入的底物 贮备液体积 (mL)	$[S]_0 \times 10^6 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$r_0 \times 10^2 \text{ (D} \cdot \text{min}^{-1})$	$\frac{1}{[S]_0} \times 10^{-5} \text{ (mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$\frac{1}{\gamma_0} \text{ (min} \cdot \text{D}^{-1})$
1					
2					
3					
4					
5					
6					

第四节 表面及胶体化学

实验 1.4.1 溶胶的制备和性质

实验目的

1. 学习溶胶制备的基本原理,并掌握制备溶胶的主要方法。
2. 了解影响溶胶稳定性的主要因素。

实验原理

一. 固体以胶体分散程度在液体介质中组成溶胶,溶胶的基本特征有:

1. 它是多相体系,相界面很大;
2. 胶粒的大小在几个纳米(1 纳米 = 10^{-9} 米)至 100 纳米间;
3. 它是热力学不稳定体系,(要依靠稳定剂使其形成离子或分子吸附层,才能得到暂时的稳定)。

二. 溶胶的制备方法可分为两类:

分散法:

把较大的物质颗粒变为胶体大小的质点,在分散法制备中常用的有:

1. 机械作用法 如用胶体磨或其它研磨方法把物质分散;
2. 电弧法 以金属为电极通电产生电弧,金属受高热变成蒸气并在液体中凝聚成胶体质点;
3. 超声波法 利用超声波的空化作用将物质撒碎成细小的质点,它适用于分散度低的物质或制备乳状液;
4. 胶溶作用法 通过溶剂的作用,溶液中的沉淀重新“溶解”形成胶体溶液。

凝聚法:

把物质的分子或离子聚合成胶体大小的质点,常用的凝聚法有:

1. 凝聚物质蒸气;
2. 变换分散介质或改变实验条件(如改变温度)使原来溶解的物质变为不溶;
3. 在溶液中进行化学反应,生成不溶解的物质。

三. 胶粒是带电荷的质点,带有过剩的负电荷或正电荷,这种电荷是从分散的介质中吸附或解离而得。研究胶粒的电性能深入了解胶粒的形成过程和胶粒结构,纯净的胶体溶液比较稳定,其稳定的原因是胶粒表面带有电荷及溶剂化层的存在。胶体的稳定性主要决定于胶粒表面电荷的多少,因此加入电解质后就能使溶胶聚沉,而起聚沉作用的主要是电荷符号与胶粒电荷相反的离子,其反号离子的聚沉规律是:

三价 > 二价 > 一价

聚沉能力的大小通常用聚沉值表示。

聚沉值：使溶胶发生聚沉时所需电解质的最小浓度值，其单位用毫摩尔每升 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10^{-3}$) 表示，正常电解质的聚沉值与胶粒电荷相反的离子的价数六次方成反比。

亲液溶胶 (如动物胶、蛋白质等) 的稳定性主要决定于胶粒表面的溶剂化层，因此加入少量电解质不会引起明显的聚沉，但若加入酒精等能与溶剂紧密结合的物质，则能使亲液溶胶聚沉。若将亲液溶胶加入憎液溶胶中，在绝大多数情况下，可以增加憎液溶胶对电解质的稳定性，这种现象称为亲液溶胶的保护作用，其原因在于胶粒溶剂化。保护作用可通过聚沉值的增加显示出来。

仪器药品

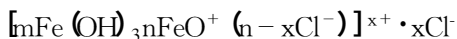
试管 24 支，试管架 1 个，1000mL 烧杯 1 个，500mL 烧杯 2 个，400mL 烧杯 2 个，100mL 烧杯 2 个，50mL 烧杯 2 个，100mL 锥形瓶 1 只，50mL 酸式滴定管 1 支，10mL 量筒 1 个，1mL 移液管 1 支，2mL 移液管 1 支，5mL 移液管 2 支，10mL 移液管 1 支，加热电炉 1 个，电阻丝，银电极 2 支。 NaCl $5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， K_2SO_4 $0.006\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， K_2SO_4 $0.25\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， FeCl_3 2.0% ， $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0.0010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0.02500\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， KI $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， AgNO_3 $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， H_2S 饱和溶液，枸橼酸钠 (1%)，松香乙醇液 (20%)，明胶溶液 ($2\text{mg}/\text{ml}$)， As_2O_3 稀水溶液， BaCl_2 $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， AlCl_3 $0.0010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， KCl ($3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)， KCl (10%)， AuCl_3 溶液 (0.01%)。

实验步骤

1. 胶体溶液的制备：

(i) 化学反应法：

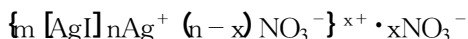
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶 (水解法) 在 400mL 烧杯中加入 300mL 蒸馏水，加热至沸，慢慢的滴入 10mL FeCl_3 (20%) 溶液，并不断搅拌，加完后继续煮沸数分钟得到红棕色溶液即为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。其结构用下式表示：



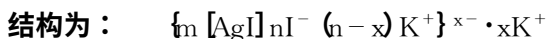
所得溶胶冷却备用。

金溶胶 取 100mL 0.01% AuCl_3 溶液加热至沸，加入 2mL (1%) 枸橼酸钠溶液，继续加热至成为红色溶胶为止，即为金溶胶，保留备用。

AgI 溶胶： AgI 微溶于水 ($9.7 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，当硝酸银与易溶的碘化物混合时，应析出沉淀，但如果混合二稀溶液且取其中之一过剩，则不产生沉淀，而形成胶体溶液，此胶体溶液的电性与过剩物质有关，若 AgNO_3 过剩，胶粒带正电荷，其结构为：



若 KI 过剩，胶粒带负电荷，得负电性胶团：



取 30mL $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KI}$ 溶液 (用带刻度的移液管) 注入 100mL 的锥形瓶中，然后再用带刻度的移液管取 20mL $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$ 溶液慢慢滴入锥形瓶中，制得

带负电性的 AgI 溶胶 (A 溶胶) :

(2) 同上法于另一锥形瓶中注入 $30\text{ mL } 0.0100\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ AgNO}_3$ 溶液加入 $20\text{ mL } 0.0100\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ KI}$ 溶液制得正电性的 AgI 溶胶 (B 溶胶)

(3) 更换溶剂法 :

松香溶胶 : 于 50 mL 烧杯中盛入约 30 mL 蒸馏水, 用滴管取 2% 松香乙醇溶液一滴滴地滴入烧杯中, 摇匀, 观察该溶胶的稳定性及其变化。

(3) 电弧法 :

银溶胶 :

仪器如图所示, 图中 R 为数百欧姆固定电阻 (此处用电热丝), 电源用 220 伏交流电, 在 100 mL 烧杯中加入 50 mL 的 $0.001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ NaOH}$ 溶液, 烧杯用水冷却 ; 把两根上部套玻璃管的银电极插入烧杯, 用手使两极接触并立即分开, 产生火花, 连续若干次, 制得银溶胶。

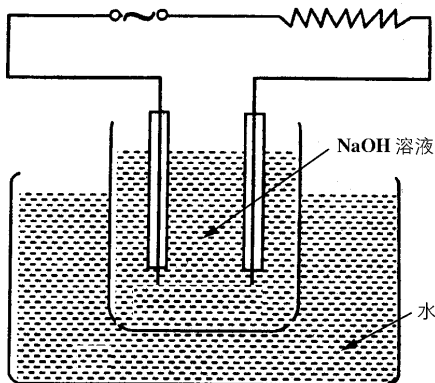


图 1 电弧法制备胶体装置

2. 胶体溶液的纯化 :

a) 半透膜的制备 :

选择一个 100 mL 的锥形瓶, 内壁必须光滑, 充分洗净及烘干。往瓶中倒入几 mL 火棉胶溶液, 小心转动锥形瓶, 使火棉胶在瓶壁形成薄层, 倒出多余的火棉胶液, 并让乙醚蒸发, 直至用手指轻触胶膜不粘手。然后加水入瓶内 (注意 加水不易太早, 若乙醚未蒸发完, 则加水后膜呈白色而不适用, 太迟则膜干硬后不易取出), 浸膜于水中几分钟溶去剩余在膜上的乙醚, 倒出瓶中的水, 再在瓶口剥开一部分膜, 在此膜和瓶间灌水缓慢旋转锥形瓶, 膜即脱离瓶壁。轻轻取出所成的半透膜袋, 袋内加水检查是否有漏洞, 若有漏洞, 只须擦干有洞部分, 用玻棒蘸火棉胶少许, 轻轻接触漏洞, 即可补好, 也可用玻璃纸代替火棉胶, 蒙在广口瓶上进行渗析。

b) 溶胶的纯化 :

将制得的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶置于半透膜袋内, 用线拴住袋口, 置于盛有蒸馏水的大烧杯内进行渗析, 温度为 $60\sim 70^\circ\text{C}$, 半小时换一次水, 取 1 mL KSCN 试液检验其 Cl^- 与 Fe^{3+} (或用 AgNO_3 溶液), 直至不能检出 Cl^- 、 Fe^{3+} 为止。通常也可在广口瓶盛入溶胶, 蒙上玻璃纸倒悬于盛有蒸馏水的玻璃缸中多次换水进行渗析, 直至纯化。

3. 溶胶的聚沉与保护作用

(1) 憎液溶胶的聚沉 :

取 30 mL As_2O_3 稀水溶液于锥形瓶中, 再加入同量的 H_2S 饱和水溶液制成 As_2S_3 溶胶。用移液管在三个干净的 50 mL 锥形瓶中各注入 10 mL As_2S_3 溶胶, 然后分别在每个瓶

中一滴一滴地加入, $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液、 $0.0100\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ BaCl 溶液、 $0.00100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AlCl₃ 溶液, 摇动锥形瓶, 当有明显聚沉物出现时, 即为终点, 停止加入电解质, 并记下所用溶液毫升数, 换算成毫摩尔数。

另外用两个锥形瓶各盛 As₂S₃ 溶胶 10mL, 然后分别加 $0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K₂SO₄ 与 $0.025\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K₃Fe (CN)₆ 至终点, 记下各自的毫升数及毫摩尔数。试比较五种电解质聚沉值的大小, 说明溶胶带什么电荷。

(2) 带相反电荷溶胶的相互聚沉作用：

将制得的 A、B AgI 溶胶, 按下表的量混合, 并逐个地观察混合的现象及沉淀的多少, 通过观察各管溶胶的不同状态, 说明稳定性的程度和原因。

试管号	1	2	3	4	5	6	7
A 溶胶号 mL	1	2	3	4	5	6	0
B 溶胶 mL	5	4	3	2	1	0	6
现象							

(3) 亲液胶体的保护作用：

配制 2mg/mL 的明胶溶液, 并稀释制备以下各浓度的溶胶 $2.0, 0.1, 0.05, 0.01, 0.001\text{ (mg/mL)}$, 分别吸取 10mL 金溶胶于 5 个试管中, 加入以上 5 种浓度明胶各 1mL, 各试管在明胶加入 3 分钟后加入 10% 的 KCl 溶液 1mL, 混合摇匀, 观察溶胶颜色的变化, 求其金值。

(4) 亲液溶胶对憎液溶胶的保护作用

按下表用量试验碱性动物胶对 As₂O₃ 溶胶的保护作用

试管编号	1	2	3	4	5
碱性动物胶 (滴)	0	1	3	5	10
水 (滴)	10	9	7	5	0
As ₂ O ₃ 溶胶 (mL)	2	2	2	2	2
NaCl (mL)	1	1	1	1	1

(4) 溶胶的聚沉

不同离子价的电解质的聚沉作用：

取六支试管, 编上号, 按下表配制不同浓度的溶液。

试管号	1	2	3	4	5	6
NaCl (mL)	0	1	2	3	4	5
蒸馏水 (mL)	5	4	3	2	1	0

再用移液管分别在 6 支干净的试管中注放 5mL 已冷却至室温的 Fe (OH)₃ 溶胶。将

上述不同浓度的电解质溶液分别倒入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶中,将混合液再倒入原试管中,反复数次,以便混合均匀,静置试管,观察沉淀 发生于哪一试管,其中电解质的浓度为多少?
若实验值有如下结果:

试管号	1	2	3	4	5	6
结 果	无沉淀	无沉淀	无沉淀	沉淀	沉淀	沉淀

则再配 3 号管和 4 号管之间浓度的溶液如下:

试管编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaCl (mL)	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
蒸馏水	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1

再按上法与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶混合,静置观察结果,由所用 $\text{NaCl } 5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的体积,计算 NaCl 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉值。

同上法求 $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.006 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ } 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉值。比较 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的聚沉能力,并说明溶胶带什么电荷。

结果处理

- 1. 列表记录有关数据和观察的现象；
- 2. 计算不同电解质的聚沉值,讨论所得结果及观察到的现象。

聚沉值 $g = \frac{MV}{V_1 + V_2} = \frac{MV}{10} g \times 10^3 \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 10^{-3}] \text{ (毫摩尔/升)}$

思考题

- 1. 电解质为什么会使溶胶聚沉？何谓聚沉值？
- 2. 溶胶形成的基本条件是什么？
- 3. 溶胶分为哪两类？各有什么特点？

实验 1.4.2 胶体体系电性质的研究 – 电泳

实验目的

- 1. 了解胶体体系的电性质,利用宏观界面移动法测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的 ζ 电位。
- 2. 掌握界面移动法测定溶胶的 ζ 电位的原理和技术。

实验原理

胶粒表面由于电离或吸附离子而带电荷,在胶粒附近的介质中分布着与胶粒表面电性相反而电荷数量相等的离子。因此胶粒表面和介质间就形成 – 电位差。由于胶粒周围

有一定厚度的吸附层,称为溶剂化层,它与胶粒一起运动,由溶剂化层界面到均匀液相内部(此处电位为零)的电位差叫做 ζ 电位。 ζ 电位是表征胶粒特性的重要物理量之一,在研究胶体性质及实际应用起着重要的作用。 ζ 电位的数值和胶粒性质,介质成份及溶胶浓度等有关。

在外加电场的作用下,荷电的胶粒与介质间会发生相对运动,胶粒向正极或负极(视胶粒所荷负电或正电而定)移动的现象称为电泳。同一胶粒在同一电场中的移动速度与 ζ 电位的大小有关,故 ζ 电位也称为电动电位。

测定 ζ 电位对解决胶体体系的稳定性具有很大的意义。在一般憎液溶胶中, ζ 电位数值愈小则其稳定性愈差。当 ζ 电位等于 0 时,溶胶的聚集稳定性最差,此时可观察到聚沉的现象,因此无论制备或破坏胶体都需要了解所研究胶体的 ζ 电位。

原则上任何一种胶体的电动现象(电渗、电泳、液流电位、沉降电位)都可利用来测 ζ 电位,但最方便的则是利用电泳现象来测定。

电泳法又区分为二类,即宏观法和微观法。宏观法原理是观察溶胶与另一不含胶粒的导电液体的界面在电场中的移动速度。微观法则直接观察单个胶粒在电场中的泳动速度。对高分散的胶体不易观察个别粒子的运动,只能用宏观法,对于颜色太淡或浓度过稀的溶胶,则适宜用微观法,本实验采用宏观法。

宏观电泳法的原理如图 1 所示。

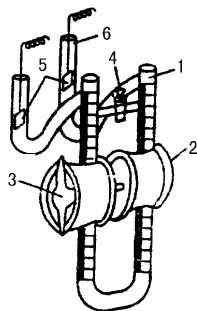


图 1 电泳仪示意图

- 1. U 形管
- 2、3、4、活塞
- 5. 电极
- 6. 弯管

例如测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电泳,则在 U 形的电泳管中先放入棕色的溶胶,然后在溶胶表面上小心地放入无色的稀 HCl 溶液,使溶胶与溶液之间有明显的界面。在 U 形管的两端各放一根电极,通电到一定时间后即可见溶胶的棕红色界面向负极上升而在正极界面下降,这说明胶粒带正电荷。

ζ 电位的数值可据下式求得：

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\mu}{ED} \text{ (静电单位)} \quad (1)$$

式中： ζ 为电动势(绝对静电单位)

η 为介质的粘度(泊)。

μ 为液体(电渗)或胶粒(电泳)的相对移动速度(厘米/秒)

D 为介质的介电常数。

E 为电位梯度,即单位长度电位差 (绝对静电单位/厘米)。

或

$$\zeta = (300)^2 \text{ (伏特)} \frac{4\pi\eta SL}{DtV} \text{ (伏特)} \quad (2)$$

S 为在时间 t 内胶体与辅助液界面移动的距离 (厘米); L 为两极片间距离 (厘米)。 V 为两极间的电位差 (伏特)。

注意: 公式 (2) 是根据溶胶与辅助液的电导率相等而得到的 (本实验近似地符合这一条件故利用此式求 ζ 。

对一定的溶胶而言若固定 V 及 L 测不同 t 时的 S 值就可计算出 ζ 。

仪器与药品

直流稳压电源 1 台,电导仪 (公用) 1 台,电泳仪 1 只,停表 1 只,铂金电极 2 只,火棉胶制成的半透膜袋 1 只,导线若干,1000mL 烧杯 1 只,500mL 烧杯 2 只,400mL 烧杯 2 只,100mL 烧杯 2 只,滴管若干, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,稀盐酸溶液,KSCN 溶液,蒸馏水。

实验步骤

1. 制备溶胶参看溶胶的制备和性质实验有关内容。将制备好的溶胶冷却至室温,用电导仪测定其电导,记下读数,另用一烧杯以稀盐酸和蒸馏水配制与溶胶相等电导的辅助液。

2. 将上述胶体溶液由小漏斗注入电泳仪的 U 形管底部至适当的地方,然后用滴管分别将上述辅助液慢慢沿管壁加入 U 管的左右两臂 (小心勿使胶体与辅助液界面模糊) 约 10 厘米高度,加好后轻轻插入铂电极。注意不要搅动液面,铂极片应平放勿斜、两极浸入辅助液的深度相等,将两极分别以导线接于直流稳压电源的正负极 (输出端) 此时直流稳压电源的输出应在最小处 (输出为 0) 然后插上稳压电源插头,开启开关,将输出电压调在约 40 伏,开始计时,并记录两臂界面的读数,每隔 10 分钟记录一次,直至 30~45 分钟为止。注意在这段时间输出电压应维持在定值,然后量出两极间的距离 (不是水平距离,而是 U 形的导电距离)。此数值须测量 5~6 次并取其平均值 (L)。

3. 剩下的溶胶转入半透膜袋或用玻璃纸包扎浸入盛蒸馏水的大烧杯中,每隔一定时间换蒸馏水,洗至用 KSCN 溶液检查 Fe^{+3} 很少时,将此净化后的溶胶盛入烧杯,测其电导。并配制相同电导的辅助液,同前按操作 (2) 进行测定,实验结束回收胶体溶液,将 U 形管洗净用蒸馏水浸泡。

数据处理

1. 由实验结果分别计算 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳的速度 (厘米/秒)。
2. 计算各次的 ζ 电位,求出未净化的胶粒 ζ 电位平均值,净化后的胶粒 ζ 电位的平均值,对两者进行比较。

思考题

1. 电泳速度的快慢与哪些因素有关？
2. 本实验所用稀 HCl 的电导为什么须和所测溶胶十分相近？如何实现？
3. 哪些因素影响溶胶与辅助液间的清晰度？

实验 1.4.3 最大气泡压力法测定溶液表面张力

实验目的

1. 掌握最大气泡法测定表面张力的原理和技术。
2. 测定不同浓度正丁醇水溶液的表面张力并计算吸附量。
3. 加深对表面张力、表面自由能、表面张力和吸附量关系的理解。

实验原理

对纯液体,表面层的组成与内部相同,加入溶质后,液体的表面张力会升高或降低。当溶质加入使溶剂的表面张力降低时,表面层中溶质的浓度比溶液内部的大;反之,溶质加入使溶剂的表面张力升高时,表面层中溶质的浓度比溶液内部的小,这种表面层浓度与溶液内部浓度不同的现象称为溶液的表面吸附。

在温度、压力一定时,对同一溶质而言,表面张力变化的多少与溶液的浓度有关,对二组分稀溶液,这种表面吸附遵守 Gibbs 吸附等温方程:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (1)$$

式中 Γ 称为表面超量,是溶液表面的吸附量,表示每平方米表面层被吸附溶质的摩尔数 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$), C 为溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), σ 为溶液的表面张力 ($\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$), T 为温度 (K), R 为气体常数。

当 $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ 时, $\Gamma > 0$, 称为正吸附,这种溶质称为表面活性物质;

当 $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ 时, $\Gamma < 0$, 称为负吸附,这种溶质称为非表面活性物质。

在水溶液中,表面活性物质由极性的亲水部分和非极性的憎水部分构成,对于有机化合物的表面活性物质,其极性部分多为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3$ 等,而非极性部分多为烃基。在水溶液表面,一般极性部分取向溶液内部,非极性部分则取向空气,表面活性物质分子在溶液表面的排列情况,则与其在溶液中浓度的不同有关,在浓度极小时,溶质分子多数平躺在溶液表面上,当浓度增加到一定程度时,溶质分子紧密排列直插在溶液表面,占据所有表面。形成饱和吸附层。

如果作 $\sigma = f(C)$ 等温曲线,可以看出,开始时 σ 随 C 的增加而下降的很快,以后则变化

缓慢,即 $\frac{d\sigma}{dc}$ 开始较大,以后逐渐变小。根据曲线 $\sigma = f(c)$, 可以用作图法求出 $\Gamma = \varphi(c)$, 如图 1, 在 $\sigma = f(c)$ 曲线上取点 a , 过 a 点作曲线的切线, 求其斜率, 即为 a 点处曲线切线的斜率 $\frac{d\sigma}{dc}$, 由公式:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (2)$$

即可算出相应浓度下的 Γ 。如此取曲线上的不同点。可得出不同 $\frac{d\sigma}{dc}$ 值及 Γ 值, 最后得 $\Gamma = \varphi(c)$ 也

图 1 表面张力与浓度的关系

可以用曲线拟合法处理数据, 将表面张力 σ 与浓度 C 按关系式 $\sigma = a_1 + a_2 \ln(1 + a_3 C)$ 拟合, 则 $\frac{d\sigma}{dc} = \frac{a_2 a_3}{1 + a_3 C}$, 同样可得 $\Gamma = \varphi(c)$, 此方法的优点是可以避免作图法的人为性, 但关键在于所选的拟合函数是否能真正反映 σ 与 C 的函数关系。 Γ 与 C 的关系可用 Langmuir 吸附方程:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \times \frac{KC}{1 + KC}$$

式中 Γ_{∞} 为饱和吸附量, K 为吸附常数, 将上式变换可得

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \quad (3)$$

将 $\frac{C}{\Gamma}$ 对 C 作图, 应为一一直线, 其斜率的倒数即为 Γ_{∞}

每个分子所占表面积 (q) 亦可求得:

$$q = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_0} \times 10^{16} (\text{\AA}^2) \quad (4)$$

式中 $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ 。

本实验用最大气泡压力法测定正丁醇水溶液的表面张力, 并计算吸附量, 实验装置如图 2。 A 为充满水带下口的抽气瓶, B 为表面张力仪, C 为下端带毛细管的玻璃管。在 B 管中装入待测液体, 使毛细管的尖端刚好与液面接触, 液面即沿毛细管上升, 打开 A 瓶下口使水滴出, 则瓶内逐渐减压, 压力计上压力差逐渐升高, 毛细管的尖端下形成的气泡逐渐增大, 当外压与瓶内压力差略大于液体表面张力时, 气泡突然破裂, 压力计上的压力差亦突然下降, 从突然下降前压力计两边液柱的最大高度差 Δh 可计算液体的表面张力。

设毛细管的半径为 r , 气泡由毛细管口被压出刚好破裂时, 受到的压力为: $\pi r^2 P_{\max}$

$$P_{\max} = P_{\text{大气}} - P_{\text{体气}} = \Delta h \rho g$$

式中 ρ 为压力计中工作液体的密度。 g 为重力加速度。

气泡在毛细管口受到的表面张力所引起作用力为 $2\pi r\sigma$, 气泡刚破裂时, 上述二力应相等, 即:

$$\begin{aligned} \pi r^2 P_{\max} &= \pi r^2 \Delta h \rho g \\ &= 2\pi r\sigma \end{aligned}$$

$$\sigma = \frac{r}{2} \Delta h \rho g$$

若实验用同一毛细管及压力计,对二种具有表面张力 σ_1 和 σ_2 的液体,则有:

$$\sigma_1 = \frac{r}{2} \Delta h_1 \rho g$$

$$\sigma_2 = \frac{r}{2} \Delta h_2 \rho g$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$$

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_2 \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} \\ &= K \Delta h_1 \end{aligned}$$

因此,若用已知表面张力的液体作标准,即可求得另一待测液体的表面张力,上式 $\frac{\sigma_2}{\Delta h_2} = K$ 中称为毛细管常数(仪器常数)。

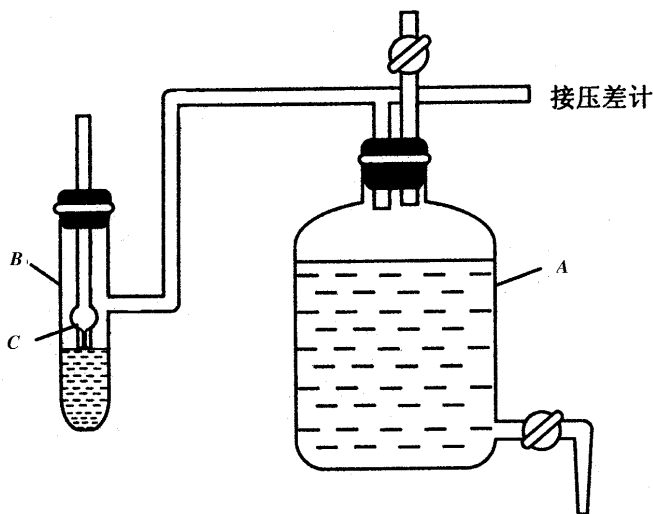


图2 实验装置图

仪器与药品

恒温槽 1 套,1000mL 下口瓶 1 个,表面张力仪 1 套,微压差计 1 台,升降台 1 个,125mL 滴瓶 9 只,正丁醇水溶液 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,重蒸馏水。

实验步骤

1. 毛细管常数 K 的测定。在表面张力仪 B 中装入纯水,液面刚好与毛细管口接触,放入 $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温槽中,恒温十分钟,调节抽气瓶下口水滴速度,使毛细管口气泡形成频率为 $13 \sim 15$ 个/分,记录压力计两边最高和最低读数各三次,求平均值,得 $\Delta h_{\text{水}}$,从手册中查得相应温度时的 $\sigma_{\text{水}}$,便可算出 K 。

2. 分别测定九个浓度的正丁醇水溶液的 Δh ,每次测量前,必须用相应溶液洗涤毛细管及 B 管 $2 \sim 3$ 次,其它操作同上,每次测定前,务使抽气瓶内水盛满,各次测定应保持同样的气泡生成速度。

数据处理

1. 用计算机处理实验数据。首先将实验数据 σ_i, C_i 按方程 $\sigma = a_1 + a_2 \ln(1 + a_3 C)$ 拟合,求常数 a_1, a_2, a_3 ,按公式:

$$\begin{aligned}\Gamma &= -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \\ &= -\frac{C}{RT} \frac{a_2 a_3}{1 + a_3 C}\end{aligned}$$

求不同浓度 C 时的 Γ ,

2. 再按公式:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{K\Gamma_\infty}$$

作线性回归求得 Γ_∞ ,并计算 q 。3. 将所得数据分别列表,并作 $\sigma - C, \Gamma - C$ 图。

附录:

在曲线上作切线,通常应用下面两种方法:

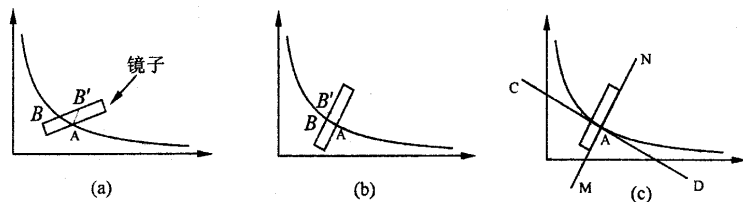


图3 镜像法作切线

(1) 镜像法

若需在曲线上任一点 A 作切线,可取一平面镜垂直放于图纸上,使平面镜和曲线的交线通过 A 点,此时平面镜中的曲线与外面的曲线有转折,见图 3-a,以 A 点为轴旋转平面镜,使平面镜中的曲线和外面的曲线成为一光滑曲线时(图 3-b),沿平面镜作直线 MN ,这就是法线,通过 A 点作 MN 的垂线 CD , CD 线即为切线,见图 3-c。

(2) 平行线法

在所选择的曲线段上,作两条平行线 AB, CD ,作此两线段的中点连线 MN 与曲线相交于 O 点,通过 O 点作与 CD 平行的直线 EF ,则 EF 即为此曲线在 O 点的切线,见图 4。

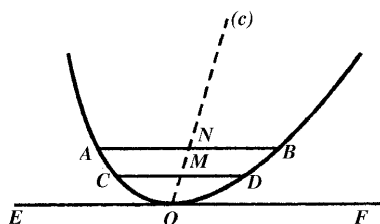


图 4 平行线法作切线

思考题

1. 讨论不同类型杂质的存在对本实验结果的影响。
2. 影响仪器常数 K 的因素有哪些?
3. 为什么玻璃毛细管一定要与液面刚好垂直相切?如果将毛细管插入液面一定高度,对测定结果有什么影响?
4. 实验前为什么一定要确保表面张力仪和玻璃毛细管的洁净?

实验 1.4.4 乳状液

实验目的

1. 了解“水包油”及“油包水”两类乳状液的特点及制备方法。
2. 掌握鉴别两类乳状液的方法和技术。
3. 学习和掌握破乳及转相方法。

实验原理

两种互不相溶的液体(如苯和水),在有乳化剂存在的条件下放在一起振荡时,一个液相会被粉碎成液滴,而分散在另一液相中形成稳定的乳状液。被粉碎成的液滴称为分散相,另一相则称为分散介质。一般情况下,在乳状液中一个液相为水或水溶液,统称为“水”,另一液相为不溶于水的有机物,统称为“油”。油分散在水中形成的乳状液,称为水包油型(油/水型);反之,称为油包水型(水/油型)。两种液体形成何种类型的乳状液,这主要与形成乳状液时所添加的乳化剂的性质有关。

乳状液中分散相粒子的大小约为 100 nm ,用显微镜可以清楚地观察到,因此从粒子的大小看,应属于粗分散体系,但由于它具有多相和聚结不稳定等特点,所以也是胶体化学研究的对象。

在自然界、生产以及日常生活中均经常接触到乳状液,如从油井中喷出的原油、橡胶类植物的乳浆、常见的一些杀虫用乳剂,牛奶,人造黄油等。

为了形成稳定的乳状液所必须加的第三种组分通常称为乳化剂,其作用在于使由机械分散所得的液滴不相互聚结。许多表面活性物质可用做乳化剂,它们可以吸附在界面上,形成具有一定机械强度的界面吸附层,在分散相液滴的周围形成坚固的保护膜,使之

能稳定存在,乳化剂的这种作用称为乳化作用。通常,一价金属的脂肪酸皂,由于其亲水性大于其亲油性,在界面吸附层上能形成较厚的水化层,故能形成油/水型乳状液。而对二价金属的脂肪酸皂,由于其亲油性大于亲水性,在界面吸附层上能形成较厚的油溶剂化层,因而能形成稳定的水/油型乳状液。

油/水型和水/油型乳状液的外观是类似的,通常,将形成乳状液时被分散的相称为内相,而作为分散介质的相称为外相,显然内相是不连续的,而外相是连续的。

鉴别乳状液类型的方法主要有下列各种:

1. 稀释法 乳状液能被与外相液体相同的液体所稀释,例如牛奶能被水稀释。因此,如加一滴乳状液于水中,立即散开,说明乳状液的分散介质为水,故乳状液属于油/水型,如不立即散开,则属于水/油型。

2. 导电法 水相中一般都含有离子,故其导电能力比油相大得多。当水为分散介质时,外相是连续的,则乳状液的导电能力大。反之,油为分散介质时,水为内相,内相是不连续的,乳状液的导电能力很小。因此若将两个电极插入乳状液,接通直流电源,并串连电流表,则电流表指针显著偏转者为油/水型乳状液,若电流表指针几乎不偏转,则为水/油型乳状液。

3. 染色法:

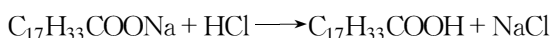
选择一种仅能溶于乳状液中二个液相中的一个液相的染料(如水溶性染料亚甲基兰、油溶性染料苏丹Ⅲ)加入乳状液,根据乳状液颜色的变化也可判断乳状液的类型。例如:将亚甲基兰加入乳状液中,整个溶液呈兰色,说明水是外相,乳状液是油/水型;若将苏丹Ⅲ加入乳状液中,如果整个溶液带色,说明油是外相,乳状液是水/油型,如果只有星星点点液滴带色,则是油/水型。

乳状液无论是在工业上还是在日常生活中都有广泛的应用,有时必须设法破坏天然形成的乳状液,如石油原油和橡胶类植物乳浆的脱水,从牛奶中提取奶油,污水中除去油沫等都是破乳过程。破坏乳状液主要是破坏乳化剂的保护作用,最终使水、油两相分层析出。常用的破乳方法有:

1. 加适量破乳剂。破乳剂往往是反型乳化剂。如对于由油酸镁做乳化剂而形成的水/油乳状液,加入适量的油酸钠可使乳状液破坏。因为油酸钠亲水性强,它能在界面上吸附,形成较厚的水化层,与油酸镁相对抗,相互降低它们的乳化作用,使乳状液的稳定性降低而被破坏。但若油酸钠加入过多,则其乳化作用占优势,则水/油型乳状液可转相为油/水型乳状液。

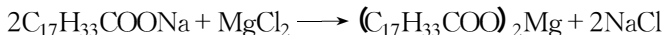
2. 加入电解质。不同电解质可能产生不同的作用。一般来说,在油/水型乳状液中加入电解质,可减薄分散相液滴表面的水化层,降低乳状液的稳定性。如在油/水型乳状液中加入适量的 NaCl 可破乳。但当加入过量 NaCl 时,会使界面吸附层的水化层比油溶剂化层更薄,则油/水型乳状液会转化为水/油型乳状液。

有些电解质能与乳化剂发生化学反应,破坏其乳化能力或形成乳化剂。如当在油酸钠稳定的乳状液中加入盐酸时,生成油酸,从而失去了乳化能力,使乳状液被坏。



如果在同样的乳状液中加入氯化镁,则可以生成油酸镁,乳化剂由一价皂变成了二价

皂。当加入的氯化镁适量时,生成的反型乳化剂油酸镁与剩余的油酸钠对抗,使乳状液被破坏。但若加入过量的氯化镁,则生成的油酸镁作用占优势,使油/水型的乳状液转相为水/油型的乳状液。



3. 用不能生成牢固的保护膜的表面活性物质来替换原来的乳化剂。如异戊醇的表面活性大,但其碳氢链太短,不足以形成牢固的保护膜,从而起到破乳作用。

4. 加热。升高温度使乳化剂在界面上的吸附量降低,界面上的溶剂层变薄,降低了界面吸附层的机械强度。此外温度升高,还降低了介质的粘度,增强了布朗运动。因此,减少了乳状液的稳定性,有助于乳状液的破坏。

5. 电场作用。在高压电场作用下,使荷电分散相变形,彼此连结合并,使分散度下降,造成乳状液的破坏。

仪器与药品

50mL 带盖锥形瓶 2 个,大试管 5 只,25 mL 量筒 2 个,加热电炉 1 个,水浴锅 1 个,100 mL 烧杯 1 个,4cm 培养皿 2 个,小滴管 3 支,稳压电源 1 台,毫安表 1 个,铜电极 2 个,环己烷,2% 及 5% 油酸钠水溶液 (由预备室制备) 2% 油酸镁环己烷溶液 (由预备室制备), $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液, $0.25\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{MgCl}_2$ 水溶液,饱和 NaCl 水溶液,苏丹 III 苯溶液。亚甲基兰水溶液。

实验步骤

1. 乳状液的制备

在带盖锥形瓶中加入 15 mL 1% 油酸钠水溶液,然后分次加入 15 mL 的环己烷 (每次约加入 1 mL),每次加环己烷后剧烈摇动,直至看不到分层的环己烷相。得 I 型乳状液。在另一带盖锥形瓶中加入 10 mL 2% 油酸镁苯溶液,然后分次加入 10 mL 水 (每次约加 1 mL),每次加入水后剧烈摇动,直至看不到分层的水,得 II 型乳状液。

2. 类型鉴别

(1) 稀释法 :分别用小滴管将几滴 I 型和 II 型乳状液滴入盛有净水的烧杯中,观察现象。

(2) 染色法 :取两支干净的试管,分别加入 1~2 mL I 型和 II 型乳状液,向每支试管中加入 1 滴苏丹 III 溶液,振荡,观察现象。

(3) 导电法 :取两个干净的培养皿,分别加入少许 I 型和 II 型乳状液,按图 8~1 连接好线路,依次鉴别两种乳状液的类型。

3. 乳状液的破坏和转相

(4) 取 I 型和 II 型乳状液 1~2 mL 分别放在两支试管中,逐滴加入 $3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 溶液,观察现象。

(5) 取 I 型和 II 型乳状液 1~2 mL 分别入在两支试管中,在水浴中加热,观察现象。

(6) 取 2~3 mL I 型乳状液于试管中,逐滴加入 $0.25\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{MgCl}_2$ 溶液,每加一

滴剧烈摇动,注意观察乳状液的破坏和转相(是否转相用稀释法鉴别,下同)。

(7) 取 2~3 mL I 型乳状液于试管中,逐滴加入饱和 NaCl 溶液,剧烈振荡,观察乳状液有无破坏和转相。

(8) 取 2~3 mL II 型乳状液于试管中,逐滴加入 5% 油酸钠水溶液,每加一滴剧烈摇动,观察有无破坏和转相。

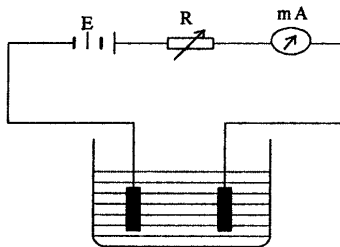


图 1 导电池线路图

结果处理

用表格记录、整理实验所观察的现象,讨论分析原因。

思考题

1. 鉴别乳状液类型的各方法有何共同点?
2. 试用实验结果说明 水量大于油量可形成油/水型乳状液。反之为水/油型乳状液,这种说法是否正确?
3. 两个互不相溶的液相一旦加入乳化剂就能自动形成乳状液?剧烈振动的作用是什么?

实验 1.4.5 气相色谱法测定固体表面的吸附热

实验目的

1. 了解吸附热的基本概念。
2. 掌握气相色谱法测定吸附热的基本原理和方法。
3. 测定苯在硅胶上的吸附热。

实验原理

吸附热是表征固体表面对吸附分子作用强弱的重要参数,它由固体表面和吸附分子的性质、吸附的类型和吸附键的强度决定。吸附热的研究不仅对选择吸附剂和多相催化剂有重要的实际意义,而且对了解吸附和催化过程的机理有一定的理论意义。

吸附热主要分为积分吸附热和微分吸附热两类。积分吸附热是指在一较长的吸附过程中吸附平衡时吸附剂表面吸附相当量的吸附质累积热量的变化。微分吸附热是指吸附过程中某一瞬间每吸附微量吸附质的热量变化。显然,前者是吸附热量变化的平均结果,与表面覆盖度无关,而当固体表面不均匀时后者则明显与表面覆盖度有关。此外,还常用等量吸附热的概念,它是吸附等量吸附质时的微分吸附热,色谱法测出的就是等量吸附热。

测定吸附热的方法主要有直接量热法,吸附等温线计算法和色谱法等。直接量热法

是用各种精确的量热装置进行的,它测出的一般是积分吸附热。等温线法是利用 Clapyron - Clausius 方程处理吸附等温线的结果得到的。

气相色谱法测定吸附热的根据是,吸附质在指定固体表面的吸附热与保留时间和温度有一定关系,故只要测定在不同温度下该吸附质的保留时间即可求出吸附热。大量实验结果表明,这种方法不仅所得数据与其它方法的一致,而且实验装置简单,方法简便,可在接近实际应用的条件下进行。

在应用气相色谱法实际测定时吸附质以脉冲方式进样,其分压小,吸附质在固体表面上的覆盖度也很小,此时的吸附等温线近似为通过原点的直线,即处于 Henry 区。因此,吸附量与吸附质分压之比为定值,即吸附平衡常数 k_a 与吸附质浓度无关,而与色谱比保留体积 V_g 成正比。

$$k_a \propto V_g$$

从热力学知,吸附过程自由能变化与吸附平衡常数间有下述关系

$$\Delta G_a = -RT \ln k_a$$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$$

式中 ΔH_a 为吸附热, ΔS_a 为吸附熵, T 为吸附温度。

综合以上三式,可得

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H_a}{RT} + \text{const} \quad (1)$$

已知

$$V_g = \frac{(V_t - V_d) 273}{W T} = \frac{\bar{F} (t_r - t_d) 273}{W T} \quad (2)$$

式中: V_t 和 V_d 分别为吸附温度 T 时吸附质和非吸附质的比保留体积; t_r 和 t_d 分别为吸附质和非吸附质的保留时间; W 为吸附剂质量; $\bar{F}$ 为吸附时载气的平均流速。

令

$$t' = t_r - t_d \quad (3)$$

t' 称为校正保留时间。在实际测定时 W 为定值, $\bar{F}$ 近似为定值。将 (2)、(3) 式代入 (1) 式,可得

$$\ln t' = -\frac{\Delta H_a}{RT} + B \quad (4)$$

式中: B 为与载气流速、吸附熵等因素有关的常数。

对固 定量的吸附剂,吸附量小且相等的情况下, ΔH_a 在一定的温度范围内可视为常数。故据 (4) 式,以 $\ln t'$ 对 $1/T$ 作图可得一直线,由其斜率可求出 ΔH_a 。

本实验测定苯在硅胶上的吸附热。

仪器药品

102G 气相色谱仪 1 套,秒表 1 只。5 μ L 微量注射器 1 只,玻璃棉,氮气钢瓶 1 个,氢气,氢气袋 1 个,苯,硅胶,石英砂。

实验步骤

1. 在吸附管中装入 200mg 20~40 目的硅胶,空余部分用粗石英砂填满,两端塞以玻璃棉。将吸附柱接入系统中。
2. 开启氮气钢瓶总阀门,利用减压表控制出口分压约为 $2\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。用稳压阀控制流量计读数约为 $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,堵住尾气出口,若流量计中转子很快下沉到底部,表明系统气密性良好,若仍有一定流量,则应检查系统内各接头处,并设法堵漏。
3. 接通总电源,打开温控器电源开关,利用温控装置使层析室升温到 150°C (实际温度应为表头指示温度与室温度之和),在此温度和氮气流速度为 $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下处理 2 小时。此后氮气流速一直维持此值 (包括改变温度后),用皂膜流速度计准确测定流速值。
4. 使层析室温度降到 80°C ,气化室温度为 130°C ,细心调节使温度数值稳定。打开热导池开关,调节桥路电流为 120mA。
5. 经 0.5 小时待温度、氮气流速、桥路电流都稳定后,打开记录仪电源开关,用调零旋钮调节使记录笔停于记录纸中部,讯号衰减置于 1/1 档,记录纸以最慢速度走纸。待基线稳定后,将讯号衰减调到 1/2 档,基线调至零点,走纸速度为 $10\times 120\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 。
6. 用 $5\mu\text{L}$ 微量注射器取 $0.6\mu\text{L}$ 苯,从氢气袋中取 $3.4\mu\text{L}$ 氢气。从进样口迅速将样品注入。记录纸上出现的第一个峰 (反峰) 为 H_2 峰,第二个峰为苯峰。用秒表准确记时取相对保留时间 t' 。
7. 重复步骤 6 至所测 t' 平行为止。
8. 依次使层析室温度升至 90°C 、 100°C 、 110°C ,讯号衰减置于 1/4 档,其它条件维持不变,按步骤 6、7 进行实验。
9. 实验过程中要随时注意各条件的稳定性,若有变化及时调节。
10. 实验结束后关闭各器件和仪器的总电源。10~20 分钟后关闭氮气钢瓶总阀门,待减压表指零后松开减压表手轮及稳压阀。

数据处理

1. 列表记录实验数据。
2. 作图 $\ln t' \sim \frac{1}{T}$ 图,依 (4) 式求出吸附热 ΔH_a 。

实验 1.4.6 表面活性剂临界胶束浓度 (CMC) 的测定

实验目的

1. 了解表面活性剂的结构特征及胶束形成的原理。
2. 用电导法测定离子型表面活性剂临界胶束浓度。

实验原理

表面活性剂溶入水中时,其溶液的某些物理化学性质如表面张力、渗透压及去污作用等随浓度的变化关系有其特征行为。即随浓度增大到某一定值时,这些性质将发生突变,该突变发生在一个很窄的浓度范围内(见图 1)。墨本 (Mobain) 认为其主要原因与表面活性剂分子结构有关。表面活性剂分子具有两亲性,即既有亲水基团又有亲油(疏水)基团。在低浓度时,表面活性剂在水溶液中呈分子(或

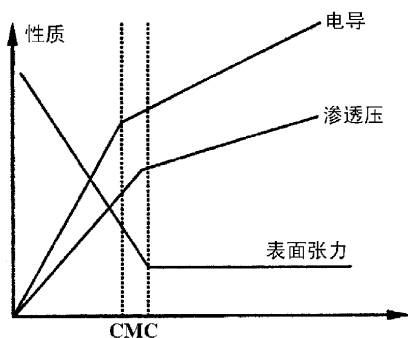


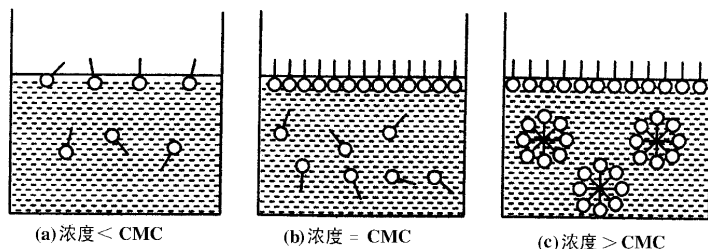
图 1 表面活性剂水溶剂的物理性质与浓度的关系

离子) 状态,且亲水基团分散在水中,定向地吸附在溶液表面,产生溶液表面吸附现象,表面张力急剧下降,当达到某一定浓度时,溶液的表面吸附达到饱和,浓度再增大,表面活性剂分子(或离子)便会自相缔合,疏水基团相互靠拢,亲水基与水接触,即形成胶束(见图 2)。由于胶束亲水基朝外,与水分子相互吸引,使表面活性剂能稳定地溶于水中。(胶束可以是球状的也可是棒状或层状的)。开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度 (Critical Micelle Concentration) 简称 CMC,有的称图 1 中虚线所示的浓度范围是 CMC。由于表面活性剂溶液的许多物理化学性质随着胶束的形成而发生突变,故将 CMC 看作表面活性剂的一个重要特性,是表面活性剂溶液表面活性大小的量度。因此,测定 CMC,掌握影响 CMC 的因素,对于深入研究表面活性剂的物理化学性质是很重要的。

不同的表面活性剂具有不同的亲水、疏水基团,故 CMC 值也不同,胶体溶液的许多重要性质,如 增溶作用,只有其浓度大于 CMC 才能发生 去污作用,在浓度大于 CMC 后不再随浓度增加而增大等。因此测定表面活性剂的 CMC 值是有实用意义的。

测定 CMC 的方法很多,原则上只要溶液的物理化学性质随着表面活性剂浓度在 CMC 处发生突变,都可以利用来测定 CMC。常用的测定方法有表面张力法、染料吸附法、增溶法、光散射法、吸收光谱法、电导法等。本实验采用电导法测定不同浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的电导率,并作电导率 κ — c 关系图,从图中的折点可求得临界胶束浓度 CMC。

电导率 κ 和摩尔电导率 Δ_m 有下列关系 $\Delta_m = \frac{\kappa}{c}$,对强电解质稀溶液



亲水基团 ○—疏水基团

图 2 胶束形成过程示意图

$$\Delta_m = \Delta_m^\infty - A\sqrt{c}$$

对于离子型表面活性剂溶液,当溶液浓度很稀时,电导的变化规律和强电解质一样,但当溶液浓度达到临界胶束浓度 CMC 时,随着胶束的生成,电导率发生改变,摩尔电导率急剧下降,这就是电导法测定 CMC 的依据。

仪器与药品

电导率仪 1 台, DJS-1 型铂黑电极 1 支, 恒温槽 1 套, 电导池 1 个, 250mL 容量瓶 1 个, 100mL 容量瓶 20 个, 5mL 移液管 1 支, 10mL 移液管 1 支, 十二烷基硫酸钠 (A. R.), $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 标准溶液, 电导水。

实验步骤

1. 用电导水准确配制 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 标准溶液测电导池常数用。
2. 准确称取十二烷基硫酸钠 (SDS) 7.209g, 加水溶解后, 转入 250mL 容量瓶中, 稀至刻度, 即配成浓度为 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的溶液。(用电导水配制, 十二烷基硫酸钠需预先在 80°C 烘干 3h 备用)。
3. 用移液管量取不同体积的上述 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 十二烷基硫酸钠溶液, 分别置于 100mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 配成不同浓度的 SDS 待测溶液, 其浓度范围为 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\sim 2\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 浓度差为 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。
4. 调节恒温槽温度为 $25^\circ\text{C}\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。用 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 标准溶液标定电导池常数。(需恒温 5 分钟以上再进行测定)。
5. 用电导率仪测定各待测溶液的电导率。按浓度由低到高的次序测定, 每次换溶液时, 必须用待测液洗涤电极及电导池三次, 再注入待测液, 待溶液温度恒定 5 分钟后再进行测定, 至少需读数三次, 取平均值。

数据处理

1. 列表记录实验数据。
2. 以电导率对浓度作图, 绘出电导率随浓度变化 $k-c$ 的曲线, 由曲线转折点确定临

界胶束浓度 CMC 值。

3. 计算摩尔电导率 Λ_m , 绘出摩尔电导率 Λ_m 随浓度变化 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 的曲线, 由曲线转折点确定临界胶束浓度 CMC 值。

思考题

1. 用什么实验方法可验证所测临界胶束浓度是否准确?
2. 溶解的表面活性剂分子与胶束之间的平衡与温度、浓度有关, 其关系式为:

$$\frac{d \ln C_{CMC}}{dT} = -\frac{\Delta H}{2RT^2}$$

试问如何得到其恒压热效应 ΔH 值?

3. 非离子型表面活性剂能否用本实验方法测定 CMC 值? 为什么?

注意事项

测定表面活性剂 CMC 值所用试剂必须纯净。若无分析纯的 SDS, 可将 C. P. 级试剂用下述方法纯化。在三口烧瓶中加入无水乙醇 (A. R.), 在搅拌下加入 SDS (C. P.) 并加热至乙醇开始回流, 继续加入 SDS 至其不再溶解为止。回流 2 小时后, 趁热过滤, 将滤液冷至室温, 放入冰盐浴中, 使 SDS 尽量析出, 过滤后即得第一次纯化的 SDS, 将第一次纯化的 SDS 按上述方法进行第二次纯化, 所得试样的表面张力—浓度曲线一般无最低点, 即可使用。

实验 1.4.7 粘度法测定高聚物相对分子质量

实验目的

1. 测定聚乙烯醇的平均分子质量。
2. 掌握乌氏粘度计测定粘度的方法。

实验原理

在高聚物分子质量的测定中, 粘度法是一种常用的方法。它所用的仪器设备简单, 操作方便, 并有很好的实验精度。可测定分子质量范围为 $10^4 \sim 10^7$ 的高聚物, 因而在生产和科研中有十分广泛的应用。

高聚物溶液的粘度一般比较大, 粘度值与其分子质量有关, 通过测定粘度值就可以求出高聚物的分子质量。但由于高聚物多是分子质量大小不一的混合物, 所以通常所测定的高聚物的分子质量, 实际上是一个平均分子质量。

高聚物的稀溶液, 在一定的条件下可以按照牛顿流体来处理。溶液在流动时, 由于分子间的相互作用, 产生了阻碍运动的内摩擦力, 粘度就是这种内摩擦力的表现。高聚物稀溶液的粘度, 主要反映了液体流动时的三个方面的内摩擦情况:

1. 溶剂分子与溶剂分子之间的内摩擦;

2. 高分子与高分子之间的内摩擦；
3. 高分子与溶剂分子之间的内摩擦。

这三者的总合表现为高聚物溶液的粘度。记作 η ，其中纯溶剂分子之间的内摩擦表现出来的那部分粘度，记作 η_0 ，称为纯溶剂粘度。溶液粘度和纯溶剂粘度的比值称之为相对粘度，记作 η_r ， $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ 它反映的仍是溶液粘度的行为。（液体粘度的绝对值测定是很困难的。所以一般应用都测定相对粘度）。

具体测定液体粘度的方法，主要有以下几类：

1. 液体在毛细管里的流出时间（毛细管法）。
2. 圆球在液体里的下落速度（落球法）。
3. 液体在同心轴圆柱体间相对转动的影响（转筒法）。

以上几类方法中，在测定高聚物的粘度时，以毛细管粘度计最为方便。液体在毛细管粘度计内因重力作用流出的时间和液体粘度的关系服从泊塞尔（Poisuille）公式：

$$\eta = \frac{\pi n g R^4 \rho t}{8 l V} - \frac{m \rho V}{8 \pi l t} \quad (1)$$

式中： η 液体的粘度； ρ 液体的密度； g 重力加速度； R 毛细管半径； l 毛细管长度； V 流出的体积； n 流过毛细管液体的平均液柱高度； t 液体流出毛细管的时间； m 毛细管末端校正的参数（一般当 $\frac{R}{l} \ll 1$ 时，可以取 $m = 1$ ）。

对于某一确定的粘度计来说， n 、 R 、 l 、 v 是常数，则 (1) 式可简化为：

$$\eta = A \rho t - B \cdot \frac{\rho}{t} \quad (2)$$

将 (2) 式代入相对粘度的表达式中：

$$\eta = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{At - \frac{B}{t}}{At_0 - \frac{B}{t_0}} \quad (3)$$

式中 $B \ll 1$ ，当流出时间在 2 分钟左右（大于 100 秒）该项可以从略。又因为通常测定是在稀溶液中进行，所以溶液的密度 ρ 与溶剂的密度 ρ_0 可视为相等。在上述近似条件下，溶液的相对粘度 η_r 就可以表示为

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{At}{At_0} = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

式中： t 为溶液从毛细管的流出时间； t_0 为纯溶剂从毛细管流出的时间。

实验表明，在同一温度下即使是高聚物的稀溶液，其粘度值仍比纯溶剂的粘度值大，即

$\eta > \eta_0$ ($t > t_0$)，为了比较这两种粘度，将粘度增加的分数称作增比粘度，记作 η_{sp} 即：

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1 \quad (5)$$

式中： η_r 是前面已提到的相对粘度，反映的仍是整个溶液的粘度行为， η_{sp} 则意味着它已扣

除了溶剂分子之间的内摩擦效应,仅留下了溶剂分子与高聚物分子之间,以及高聚物分子本身之间的内摩擦效应和 η_0 的关系。

粘度除与分子质量有密切关系外,对溶液浓度也有很大的依赖性。所以高聚物溶液的浓度变化,将会直接影响到粘度的大小,浓度越大,粘度也越大,为此,常常取单位浓度下呈现的粘度来进行比较,从而引入比浓粘度的概念,

定义 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 为高聚物的比浓粘度,同样,从相对粘度的角度,也可定义 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 为高聚物溶液的比浓对数

粘度,其中 C 表示高聚物溶液的浓度(文献中常用“100mL 溶液里所含高聚物的克数”作为浓度的单位)。

高聚物溶液的特性粘度 $[\eta]$ 和分子质量的关系:

在一定温度下,比浓粘度 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 和比浓对数粘度 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 与浓度 C 的关系有不少经验公式,最常用的是哈金斯 (Hugginis) 公式:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (6)$$

式中 K' 是一个常数,在给定的体系中,它表征溶液中高分子之间以及高分子与溶剂分子之间的相互作用。

另一个常用的式子是:

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta [\eta]^2 C \quad (7)$$

式中 β 是一个与溶液粘度有关的常数。

通过 (6)、(7) 两式,用 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 对 C 作图,可得到两条直线,如果将直线沿 $C \rightarrow 0$ 方向外推时,两条直线会在纵坐标上交于一点(见图 1),其截距即是 $[\eta]$,这是比浓粘度 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 和比浓对数粘度 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 共同的极限值。用式子表示:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] \quad (8)$$

式中 $[\eta]$ 就叫做高聚物溶液的特性粘度,它主要反映了高聚物分子与溶剂分子之间的内摩擦作用。用上述直线外推到 $C \rightarrow 0$ 求特性粘度 $[\eta]$ 的方法称为外推法,这是物理化学实验中的一种处理数据的方法。

在高聚物的化学组成、溶剂、温度确定后, $[\eta]$ 值只与高聚物的分子质量有关,目前常用半经验的麦克 (Mark) 非线性方程来求得:

$$[\eta] = K \bar{M}^{\alpha} \quad (9)$$

式中 $\bar{M}$ 为高聚物的平均分子质量 (也有记作 $\bar{M}_{\eta}$ 的, 并称之为粘均分子质量), K 、 α 为常数, 与温度, 高聚物、溶剂性质等因素有关, 可通过其他绝对方法确定 (例如渗透压法, 光散射法等)。

本实验采用乌贝路德粘度计 (见图 - 2) 测定聚乙烯醇溶液的粘度, 进而求出聚乙烯醇的平均分子质量。 25°C 时聚乙烯醇的水溶液, $K = 2.0 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.76$ 。

仪器和试剂：

乌贝路德粘度计 1 支, 1/10 电子秒表 1 只, 10mL 移液管 1 支, 5mL 移液管 1 支, 恒温槽 1 套, 50mL (或 100mL) 注射器 1 个, 3 号玻璃砂漏斗 1 个, 聚乙烯醇水溶液 ($C = 0.5$, 浓度单位: g/100mL), 50mL 烧杯 1 只, 吸耳球 1 个, 重蒸馏水, 洗液。

实验步骤：

1. 粘度必须在恒温下测定, 温度的控制对实验的准确性有很大影响。在检查线路和电源后, 打开继电器开并, 调节恒温槽温度至 $25.00 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。

2. 洗涤粘度计。如果是已用过的粘度计, 要认真浸洗除掉留在粘度计里的高聚物, 尤其是粘度计的毛细管部分。要用洗液, 自来水, 蒸馏水依次洗涤, 清洗干净后即可将粘度计垂直安放在恒温槽中待用。(粘度计管子很易折裂, 洗涤, 安装时应特别小心)。

3. 称量测定待测溶液准确浓度。用移液管吸取 50mL 待测溶液, 放入预先称量的蒸发皿中, 蒸去溶剂。再通过称量求得溶质的重量 W , 代入下式：

$$\frac{W}{50} = \frac{X}{100}$$

以确定待测溶液的浓度 (浓度的单位: 克/100 毫升)。

4. 测定溶剂在粘度计里从毛细管流出的时间。

- (1) 用移液管取 10ml 重蒸馏水, 从 A 管口注入粘度计, 恒温 5 分钟后可进行测定。
- (2) 先在 C 管口套上橡皮管, 并用夹子夹紧, 使之不通气。
- (3) 在 B 管口也套上橡皮管, 接上针筒, 将水以 F 球经 D 球、毛细管, E 球抽至 G 球, 立即拔去针筒。

(4) 放开夹子, 让 C 管接通大气, 此时 C 管和 D 球内的液体即流向 F 球, 使 B 管里的液体呈悬空态。则毛细管以上的液体下落, 当液面流经 a 刻度时, 立即开启秒表开始记时, 当液面降至 b 刻度时, 再按秒表停止键使秒表停止, 测得刻度 a, b 之间的液体流经毛细管所需的时间 t_0 。同样重复操作至少三次, 测定的时间相差不大于 0.3 秒, 取其平均

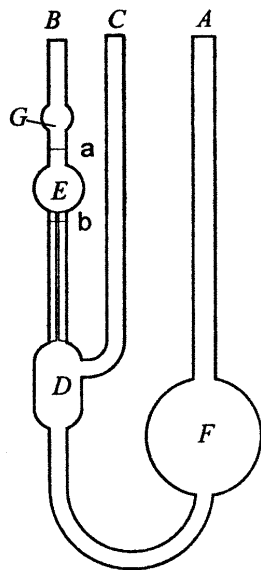


图 2 乌氏粘度计

值,即为溶剂水的流出时间 t_0 。

5. 测定聚乙烯醇水溶液在粘度计里从毛细管流出的时间 t 。(溶液事先用玻璃砂漏斗过滤)。

(1) 测定后倒掉溶剂,干燥后用干净的移液管吸取聚乙烯醇水溶液 10mL,从 A 管注入粘度计内(注意:尽量不要把溶液粘在管壁上),恒温 5 分钟。

(2) 仍按测定溶剂的步骤,测定溶液的流出时间 t ,要特别注意用针筒抽吸溶液时,D 球内不能附有气泡,抽吸时要慢速,注意观察毛细管里是否有气泡,不能将气泡带进 E 球,否则难以清除。聚乙烯醇容易起泡,又不好消掉,且越摇动气泡越多气泡容易影响液面的观察和流出时间的测定,所以,在实验中保证 E 球内溶液不起泡是非常重要的。

(3) 用移液管吸取 5mL 水,经 A 管加入已测定的溶液内以稀释溶液。恒温 5 分钟,并将此稀释液抽洗粘度计的 E 球和 G 球二次,使粘度计内各处溶液的浓度相等,按前面所述方法测定流出时间 t 。

(4) 再依次加入 5、10、10mL 水,使溶液浓度为开始浓度的 $1/2, 1/3, 1/4$ 。分别测出它们的流出时间 t 填入已设计好的表格中。实验完毕应清洗粘度计并用蒸馏水浸泡。

数据处理

1. 为了作图方便,假定起始浓度为 $C = 1$,依次加入 5,5,10,10mL 溶剂稀释后的相对浓度分别为 $2/3, 1/2, 1/3, 1/4$,通过所测得的 t 分别计算各浓度(相对浓度)的 η_r 、 η_{sp} 、 $\frac{\eta_{sp}}{C}$,并且列出表格,表示各量间的对应关系。

2. 画图,作 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 、 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 与浓度(相对浓度) C 的关系图,得两条直线,外推至 $C \rightarrow 0$,得到截距 D ,以真实的初始浓度除之,就得到特性粘度 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = \frac{D}{C}$$

3. 计算聚乙烯醇的平均分子质量 $\overline{M}$ 。

思考题

1. 特性粘度 $[\eta]$ 是溶液无限稀时的比浓粘度,它和纯溶剂的粘度是否一样?说明理由。
2. 乌氏粘度计的支管 C 有什么作用?除去支管 C 是否仍可测定粘度?
3. 乌氏粘度计的毛细管太粗,太细各有什么缺点?

第五节 结构化学与物性测定

实验 1.5.1 摩尔折射度的测定

实验目的

1. 了解阿贝折光仪的构造和工作原理,正确掌握其使用方法。
2. 测定某些化合物的折光率和密度,求算化合物、基团和原子的摩尔折射度,判断各化合物的分子结构。

实验原理

摩尔折射度 (R) 是由于在光的照射下分子中电子 (主要是价电子) 云相对于分子骨架的相对运动的结果。 R 可作为分子中电子极化率的量度,其定义为

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

式中 n 为折光率; M 为摩尔质量; ρ 为密度。

摩尔折射度与波长有关,若以钠光 D 线为光源 (属于高频电场, $\lambda = 5893 \text{ \AA}$), 所测得的折光率以 n_D 表示,相应的摩尔折射度以 R_D 表示。根据马克斯韦尔的电磁波理论,物质的介电常数 ϵ 和折射率 n 之间有关系:

$$\epsilon(\nu) = n^2(\nu) \quad (2)$$

ϵ 和 n 均与波长有关。将上式代入 (1) 式得

$$R = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

ϵ 通常是在静电场或低频电场 (λ 趋于 ∞) 中测定的,因此折光率也应该用外推法求波长趋于 ∞ 时的 n_D ,其结果才更准确,这时摩尔折射度以 R_D 表示。 R_∞ 和 R_D 一般较接近,相差约百分之几,只对少数物质是例外,例如水, $n_D^2 = 1.75$, 而 $\epsilon = 81$ 。

摩尔折射度有体积的因次,通常以 cm^3 表示。实验结果表明,摩尔折射度具有加和性,即摩尔折射度等于分子中各原子折射度及形成化学键时折射度的增量之和。离子化合物其克式量折射度等于其离子折射度之和。对于共价键化合物,摩尔折射度的加和性还可表现为分子的摩尔折射度等于分子中各化学键摩尔折射度之和。

利用物质摩尔折射度的加和性质,就可根据物质的化学式算出其各种同分异构体的摩尔折射度并与实验测定结果作比较,从而探讨原子间的键型及分子结构。

表 1 列出常见原子的折射度和形成化学键时折射度的增量。表 1 数据是归纳大量化合物的摩尔折射度求得,例如乙酸甲酯 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) 和乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) 的摩尔折射度之差为 CH_2 基团的折射度 而二氯乙烷 ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$) 的摩尔折射度减去两个 CH_3

基团的摩尔折射度即为两个 Cl 原子的折射度 四氯化碳 (CCl₄) 的摩尔折射度减去四个 Cl 原子的折射度即得 C 原子的折射度。分子中若有共轭键存在,电子活动性提高,会产生超加折射度。若某化合物的摩尔折射度的实验值远超过由原子加和所得的理论值,则可以判断分子中有共轭体系、复键或成环的可能性。

摩尔折射度在化学上除了可鉴别化合物,确定化合物的结构外,还可分析混合物的成分,测量浓度、纯度,计算分子的大小,测定摩尔质量,研究氢键和推测配合物的结构。此外根据摩尔折射度与其它物理化学性质的关系可推求出这些性质的数据。

表 1 原子折射度及形成化学键时折射度的增量

原子	R_D	原子	R_D
H	1.028	S (硫化物)	7.921
C	2.591	CN (腈)	5.459
O (酯类)	1.764	键的增量	
O (缩醛类)	1.607	单键	0
OH (醇)	2.546	双键	1.575
Cl	5.844	叁键	1.977
Br	8.741	三元环	0.614
豆	13.954	四元环	0.317
N (脂肪族的)	2.744	五元环	-0.19
N (芳香族的)	4.243	六元环	-0.15

表 2 列出了一些由实验总结出来的摩尔键折射度数据

表 2 共价键的摩尔键折射度

键	R_D	键	R_D		R_D
C-C	1.30	C-Cl	6.51	C≡N	4.82
C-C (环丙烷)	1.50	C-Br	9.39	O-H (醇)	1.66
C-C (环丁烷)	1.38	C-I	14.61	O-H (酸)	1.80
C-C (环戊烷)	1.26	C-O (醚)	1.54	S-H	4.80
C-C (环己烷)	1.27	C-O (缩醛)	1.46	S-S	8.11
C-C (苯环)	2.69	C=O	3.32	S-O	4.94
C=C	4.17	C=O (甲基酮)	3.49	N-H	1.76
C=C (末端)	5.87	C-S	4.61	N-O	2.43
C _{芳香} -C _{芳香}	2.69	C=S	11.91	N=O	4.00
C-H	1.68	C-N	1.57	N-N	1.99
C-F	1.45	C≡N	3.75	N=N	4.12

仪器与药品

阿贝折光仪 1 台,分析天平 1 台,超级恒温槽 1 套,比重管或比重瓶 1 只,无油气体压缩机 1 台,25mL 带塞磨口瓶 5 只,滴管 5 支,25mL 滴瓶 5 个,滤纸 (或清洁的沙布)。

四氯化碳,乙醇,乙酸甲酯,乙酸乙酯,二氯乙烷。

实验步骤

1. 调节超级恒温槽至 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。
2. 折光率的测定使用阿贝折光仪测定上述物质的折光率。
3. 用密度管法或密度瓶法测定样品的密度。

测定易挥发性液体的密度,一般用比重管测定 (图 1)。测定方法如下:将比重管洗净,干燥后挂在天平上称量得 m_0 。将待测液体由 B 支管注入,使充满刻度 d 左边空间和 B 端。盖上 A、B 两端的磨口小帽,将比重管吊浸在恒温槽中恒温 5min~10min,然后拿掉小帽,将比重管 B 端略倾斜抬起,用滤纸从 A 支管吸去管内多余的液体,以调节 B 支管的液面至刻度 d。从恒温槽中取出比重管,将两个小帽套上。用滤纸吸干管外所沾的水,称重为 m 。

4. 用同样的方法称出水的质量 $m_{\text{水}}$ 。
5. 同样,按上述方法测定待测液体的质量 m ,待测液体的密度 ρ 按 (4) 式计算。

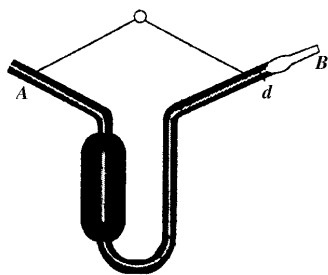


图 1 比重管

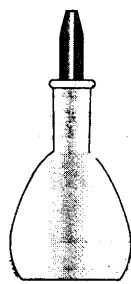


图 2 比重瓶

注意事项

在某温度时被测液体的密度为：

$$\rho = \frac{m - m_0}{m_{\text{水}} - m_0} \times \rho_{\text{水}} \quad (4)$$

测定易挥发性液体的密度,也可用比重瓶测定 (图 2)。将比重瓶洗净,烘干,在分析天平上称重为 m_0 。然后向瓶中注入蒸馏水,盖上瓶塞放入恒温槽中恒温 10min~15min,用滤纸或清洁的沙布擦干比重瓶外面的水,再称重得 $m_{\text{水}}$ 。

1. 阿贝折光仪使用方法参阅 (大学化学实验—基本知识与技术 (上)) 3.15.3。

2. 密度管法测定液体密度注意事项参阅偏摩尔体积的测定实验。

数据处理

1. 求算所测各化合物的密度,并结合所测各化合物的折光率数据由 (I) 式求出其摩尔折射度。

2. 根据有关化合物的摩尔折射度,求出 CH_2 、Cl、C、H 等基团或原子的摩尔折射度。

思考题

1. 按表 1 数据,计算上述各化合物的摩尔折射度的理论值,并与实验结果作比较。
2. 讨论摩尔折射度实验值的误差来源,估算其相对误差。

说明:

1. 对于共价键化合物,摩尔折射度的加和性还可表现为分子的摩尔折射度等于分子中各化学键摩尔折射度之和。

对于同一化合物,由表 1 和由表 2 的数据求得的摩尔折射度有略微差异。

对于某些化合物,由表中数据求得的结果与实验测定结果相差较大,可能是因为表中数据只考虑到相邻原子间的相互作用而忽略了不相邻原子间的相互作用,或忽略了分子中各化学键间的相互作用。如作相应的修正,二者结果将趋于一致。

2. 折射法的优点是快速,精确度高,样品用量少且设备简单。摩尔折射度在化学上除了可鉴别化合物,确定化合物的结构外,还可分析混合物的成分,测量浓度、纯度,计算分子的大小,测定摩尔质量,研究氢键和推测配合物的结构。此外根据摩尔折射度与其它物理化学性质的关系可推求出这些性质的数据。

实验 1.5.2 磁化率的测定

实验目的

1. 掌握古埃 (GOUY) 法测定磁化率的原理和方法。
2. 通过测定络合物的磁化率,求算未成对电子数和判断这些分子的配键类型。

实验原理

1. 磁化率

物质在外磁场作用下,物质会被磁化产生一附加磁场。物质的磁感应强度等于

$$\overline{B} = \overline{B}_0 + \overline{B}' = \mu_0 \overline{H} + \overline{B}' \quad (I)$$

式中 B_0 为外磁场的磁感应强度; B' 为附加磁感应强度; H 为外磁场强度; μ_0 为真空磁导率其数值等于 $4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$ 。

物质的磁化可用磁化强度 M 来描述, M 也是矢量,它与磁场强度成正比。

$$M = \chi H \quad (2)$$

式中 χ 为物质的体积磁化率。在化学上常用质量磁化率或摩尔磁化率来表示物质的磁性性质。

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} \quad (3)$$

$$\chi_M = M \cdot \chi_m = \frac{\chi M}{\rho} \quad (4)$$

式中 ρ 、 M 分别是物质的密度和摩尔质量。

2. 分子磁矩与磁化率

物质的磁性与组成物质的原子、离子或分子的微观结构有关,当原子、离子或分子的两个自旋状态电子数不相等,即有未成对电子时,物质就具有永久磁矩。由于热运动,永久磁矩指向各个方向的机会相同,所以该磁矩的统计值等于零。在外磁场作用下,具有永久磁矩的原子、离子或分子除了其永久磁矩会顺着外磁场的方向排列(其磁化方向与外磁场相同,磁化强度与外磁场强度成正比),表现为顺磁性外,还由于它内部的电子轨道运动有感应的磁矩,其方向与外磁场相反,表现为逆磁性。此类物质的摩尔磁化率 χ_M 是摩尔顺磁化率 $\chi_{M顺}$ 和摩尔逆磁化率 $\chi_{M逆}$ 之和

$$\chi_M = \chi_{顺} + \chi_{逆} \quad (5)$$

对于顺磁性物质, $\chi_{顺} \gg |\chi_{逆}|$, 可作近似处理, $\chi_M = \chi_{顺}$ 。对于逆磁性物质,则只有 $\chi_{逆}$, 所以它的 $\chi_M = \chi_{逆}$ 。

第三种情况是物质被磁化的强度与外磁场强度不存在正比关系,而是随着外磁场强度的增加而剧烈增加,当外磁场消失后,它们的附加磁场,并不立即随之消失,这种物质称为铁磁性物质。

磁化率是物质的宏观性质,分子磁矩是物质的微观性质,用统计力学的方法可以得到摩尔顺磁化率 $\chi_{顺}$ 和分子永久磁矩 μ_m 间的关系

$$\chi_{顺} = \frac{N_0 \mu_m^2 \mu_0}{3KT} = \frac{C}{T} \quad (6)$$

式中 N_0 为阿佛加德罗常数; K 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度。

物质的摩尔顺磁磁化率与热力学温度成反比这一关系,称为居里定律,是居里 (P. Curie) 首先在实验中发现, C 为居里常数。

物质的永久磁矩 μ_m 与它所含有的未成对电子数 n 的关系为

$$\mu_m = \mu_B \sqrt{n(n+2)} \quad (7)$$

式中 μ_B 为玻尔磁子,其物理意义是单个自由电子自旋所产生

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (8)$$

式中 h 为普朗克常数; m_e 为电子质量。因此,只要实验测得 χ_M , 即可求出 μ_m , 算出未成对电子数。这对于研究某些原子或离子的电子组态,以及判断络合物分子的配键类型是很有意义的。

通常认为络合物可分为电价络合物和共价络合物两种。电价络合物是由中心离子与

配位体之间是依靠静电库仑力结合起来的,以这种方式结合起来的化学键叫电价配键,这时中心离子的电子结构不受配位体的影响,基本上保持自由离子的电子结构。共价络合物则是以中心离子的空的价电子轨道接受配位体的孤对电子以形成共价配键,这时中心离子为了尽可能多地成键,往往会发生电子重排,以腾出更多空的价电子轨道来容纳配位体的电子对。例如 Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子组态如图 1 所示。

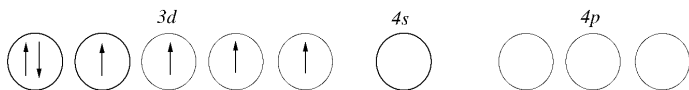


图 1 Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子组态

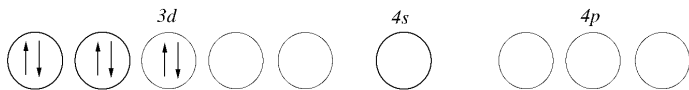


图 2 Fe^{2+} 外层电子组态的重排

当它与 6 个 H_2O 配位体形成络离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 时,中心离子 Fe^{2+} 仍然保持着上述自由离子状态下的电子组态,故此络合物是电价络合物。当 Fe^{2+} 与 6 个 CN^- 配位体形成络离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 时,它的电子组态发生重排。如图 2 所示。

Fe^{2+} 的 3d 轨道上原来未成对的电子重新配对,腾出两个 3d 空轨道来,再与 4s 和 4p 轨道进行 d^2sp^3 杂化,构成以其为中心的指向正八面体各个顶角的 6 个空轨道,以此来容纳 6 个 CN^- 中 C 原子上的孤对电子,形成 6 个共价配键。

一般认为中心离子与配位原子之间的电负性相差很大时,容易生成电价配键,而电负性相差很小时,则生成共价配键。

3. 磁化率的测定

古埃法测定磁化率装置如图 3 所示。将装有样品的圆柱形玻管如图 3 所示方式悬挂在两磁极中间,使样品底部处于两磁极的中心。即磁场强度最强区域,样品的顶部则位于磁场强度最弱,甚至为零的区域。这样,样品就处于一不均匀的磁场中,设样品的截面积为 A ,样品管的长度方向为 dS 的体积, AdS 在非均匀磁场中所受到的作用力 dF 为

$$dF = \chi\mu_0 HAdS \frac{dH}{dS} \quad (9)$$

式中 dH/dS 为磁场强度梯度,对于顺磁性物质的作用力,指向场强度最大的方向,反磁性物质则指向场强度弱的方向,当图 3 古埃磁天平示意图不考虑样品周围介质(如空气,其磁化率很小)和 H_0 的影响时,整个样品所受的力为

$$F = \int_{H_0=0}^{H_0} \chi\mu_0 AdS = \frac{1}{2} \chi\mu_0 H^2 A \quad (10)$$

当样品受到磁场作用力时,天平的另一臂加减砝码使之平衡,设 Δm 为施加磁场前后的质量差,则

$$F = \frac{1}{2} \chi\mu_0 H^2 A = g\Delta m = g(\Delta m_2 - \Delta m_1) \quad (11)$$

由于 $\chi = \chi_m \cdot \rho$, $\rho = \frac{m}{h \cdot A}$, 代入 (10) 整理得

$$\chi_m = \frac{\alpha (\Delta m_2 - \Delta m_1) h \cdot g \cdot M}{\mu_0 m H^2} \quad (12)$$

式中 h 为样品高度; m 为样品质量 $\Delta m_1 = \Delta m_{\text{空管}}$, $\Delta m_2 = \Delta m_{\text{空管} + \text{样品}}$; M 为样品摩尔质量; ρ 为样品密度; μ_0 为真空磁导率。 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$

磁场强度 H 可用“特斯拉计”测量,或用已知磁化率的标准物质进行间接测量。例如用莫尔盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 已知莫尔盐的 χ_m 与热力学温度 T 的关系式为

$$\chi_m = \frac{9500}{T+1} \times 4\pi \times 10^{-9} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \quad (13)$$

仪器与药品

古埃磁天平 1 台,特斯拉计 1 台,样品管 1 支,莫尔氏盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 研钵, 角匙, 小漏斗, 玻棒 1 套, 干燥器, 浓硫酸。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (分析纯)。

实验步骤

1. 将特斯拉计的探头放入磁铁的中心架中,套上保护套,调节特斯拉计的数字显示为“0”。

2. 除下保护套,把探头平面垂直置于磁场两极中心,打开电源,调节“调压旋钮”,使电流增大至特斯拉计上显示约“0.3”T,调节探头上下、左右位置,观察数字显示值,把探头位置调节至显示值为最大的位置,这是探头最佳位置。用探头沿此物质的垂直线,测定离磁铁中心高处 $H_0 = 0$,这也就是样品管内应装样品的高度。关闭电源前,应调节调压旋钮使特斯拉计数字显示为零。

3. 用莫尔氏盐标定磁场强度。取一支清洁的干燥的空样品管悬挂在磁天平的挂钩上,使样品管正好与磁极中心线齐平,(样品管不可与磁极接触,并与探头有合适的距离。)准确称取空样品管质量 ($H_0 = 0$) 时,得 $m_1(H_0)$ 调节旋钮,使特斯拉计数显为“0.300 T” (H_1),迅速称量,得 $m_1(H_1)$,逐渐增大电流,使特斯拉计数显为“0.350 T” (H_2),称量得 $m_2(H_2)$,然后略微增大电流,接着退至 (0.350 T) H_2 ,称量得 $m_2(H_2)$,将电流降至数显为“0.300 T” (H_1) 时,再称量得 $m_2(H_1)$,再缓慢降至数显为“0.000 T” (H_0),又称取空管质量得 $m_2(H_0)$ 。这样调节电流由小到大,再由大到小的测定方法是为了抵消实验时磁场剩磁现象的影响。

$$M_{\text{空管}}(H_1) = \frac{1}{2} [\Delta m_1(H_1) + \Delta m_2(H_1)] \quad (14)$$

$$M_{\text{空管}}(H_2) = \frac{1}{2} [\Delta m_1(H_2) + \Delta m_2(H_2)] \quad (15)$$

式中: $\Delta m_1(H_1) = m_1(H_1) - m_1(H_0)$; $m_2(H_1) = m_2(H_1) - m_2(H_0)$;
 $\Delta m_1(H_2) = m_1(H_2) - m_1(H_0)$; $\Delta m_2(H_2) = m_2(H_2) - m_2(H_0)$ 。

4. 取下样品管用小漏斗装入事先研细并干燥过的莫尔氏盐,并不断让样品管底部在

软垫上轻轻碰击,使样品均匀填实,直至所要求的高度,(用直尺准确测量),按前述方法将装有莫尔盐的样品管置于磁天平上称量,重复称空管时的实验步骤,得 $m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_0)$, $m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_1)$, $m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_2)$, $m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_2)$, $m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_1)$, $m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_0)$, 求出 $\Delta m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_1)$, 和 $\Delta m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_2)$

5. 同一样品管中,同法分别测定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_1)$, 和 $\Delta m_{1\text{空管}+\text{样品}}(H_2)$

测定后的样品倒回试剂瓶,可重复使用。

实验注意事项

1. 所测样品应事先研细,放在装有浓硫酸的干燥器中干燥。
2. 空样品管需干燥洁净,装样时应使样品均匀填实。
3. 称量时,样品管应正好处于两磁极之间,其底部与磁极中心线齐平。悬挂样品管的悬线勿与任何物件相接触。
4. 样品倒回试剂瓶时,注意瓶上所贴标志,切忌倒错瓶子。

数据处理

1. 由莫尔盐的单位质量磁化率和实验数据计算磁场强度值。
2. 计算 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 X_M , μ_m 和未成对电子数。
3. 根据未成对电子数讨论 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{2+} 的最外层电子结构以及由此构成的配键类型。
4. 为什么实验测得各样品的 μ_m 比理论计算值稍大些? (提示:公式 $\mu_m = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$ 是仅考虑顺磁率由电子自旋运动贡献的,实际上轨道运动对某些中心离子也有少量贡献。例如离子就是一例,从而使实验测得的 μ_m 值偏大,由公式 7 计算得到的值也比实际的不成对电子数稍大。)

思考题

1. 不同励磁电流下测得的样品摩尔磁化率是否相同?
2. 用古埃磁天平测定磁化率的精密度与哪些因素有关?

实验 1.5.3 偶极矩的测定

实验目的

1. 用溶液法测定极性物质的分子偶极矩,了解偶极矩与分子电性质的关系。
2. 了解溶液法测定偶极矩的实验原理,掌握实验方法。

实验原理

1. 偶极矩与极化度

分子呈电中性,但由于空间构型的不同,正、负电荷中心可重合也可不重合,前者称为非极性分子,后者称为极性分子,分子极性大小常用偶极矩 μ 来度量,其定义为

$$\mu = q \cdot d \quad (1)$$

式中 q 是正、负电荷中心所带的电荷量, d 为正、负电荷中心间距离, μ 为向量,其方向规定为从正到负,因为分子中原子间距离的数量为 10^{-10}m ,电荷数量级为 10^{-20}C ,所以偶极矩的数量级为 $10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ 。

极性分子具有永久偶极矩,在没有外电场存在时,由于分子热运动,偶极矩指向各方向机会均等,故其偶极矩统计值为零。

若将极性分子置于均匀的外电场中,分子会沿电场方向作定向转动,同时分子中的电子云相对分子骨架发生相对移动,分子骨架也会变形,这叫分子极化,极化的程度可由摩尔极化度 (P) 来衡量。因转向而极化称为摩尔转向极化度 ($P_{\text{转向}}$)。由变形所致的为摩尔变形极化度 ($P_{\text{变形}}$)。 $P_{\text{变形}}$ 又是电子极化 ($P_{\text{电子}}$) 和原子极化 ($P_{\text{原子}}$) 之和。显然

$$P = P_{\text{转向}} + P_{\text{变形}} = P_{\text{转向}} + (P_{\text{电子}} + P_{\text{原子}}) \quad (2)$$

已知 $P_{\text{转向}}$ 与永久偶极矩 μ 的平方成正比,与绝对温度成反比。即

$$P_{\text{转向}} = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{KT} \quad (3)$$

式中 K 为玻尔兹曼常数; N 为阿伏加德罗常数。

对于非极性分子,因 $\mu = 0$,其 $P_{\text{转向}} = 0$,所以 $P = P_{\text{电子}} + P_{\text{原子}}$,外电场若是交变电场,则极性分子的极化与交变电场的频率有关。当电场的频率小于 10^{10}S^{-1} 的低频电场下,极性分子产生摩尔极化度为转向极化度与变形极化度之和。若在电场频率为 $10^{12}\text{S}^{-1} \sim 10^{14}\text{S}^{-1}$ 的中频电场下(红外光区),因为电场交变周期小于偶极的松弛时间,极性分子的转向运动跟不上电场变化,即极性分子无法沿电场方向定向,即 $P_{\text{转向}} = 0$,此时分子的摩尔极化度 $P = P_{\text{变形}} = P_{\text{电子}} + P_{\text{原子}}$ 。当交变电场的频率大于 10^{15}S^{-1} (即可见光和紫外光区) 极性分子的转向运动和分子骨架变形都跟不上电场的变化,此时 $P = P_{\text{电子}}$,所以如果我们分别在低频和中频的电场下求出欲测分子的摩尔极化度,并把这两者相减,即为极性分子的摩尔转向极化度 $P_{\text{转向}}$,然后代入 (3) 式,即可算出其永久偶极矩 μ 。

因为 $P_{\text{原子}}$ 只占 $P_{\text{变形}}$ 中 $5\% \sim 15\%$,而实验时由于条件的限制,一般总是用高频电场来代替中频电场。所以通常近似地把高频电场下测得的摩尔极化度当作摩尔变形极化度。

$$P = P_{\text{电子}} = P_{\text{变形}}$$

2. 极化度与偶极矩的测定

对于分子间相互作用很小的体系 Clausius - MosothDebye 从电磁理论推得摩尔极化度 P 与介电常数 ϵ 之间的关系为

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (4)$$

式中 M 为摩尔质量; ρ 为密度。因上式是假定分子与分子间无相互作用而推导出的。所以它只适用于温度不太低的气相体系。然而,测定气相介电常数和密度在实验上困难较大,对于某些物质,气态根本无法获得,于是就推出了溶液法。即把欲测偶极矩的

分子溶于非极性溶剂中进行。但在溶液中测定总要受溶质分子间,溶剂与溶质分子间以及溶剂分子相互作用的影响。若以测定不同浓度溶液中溶质的摩尔极化度并外推至无限稀释,这时溶质所处的状态就和气相时相近,可消除溶质分子间的相互作用。于是在无限稀释时,溶质的摩尔极化度 P_2^∞ 就可看作为 (5) 式中 P 。

$$P = P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{3\alpha\epsilon_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} \quad (5)$$

式中 ϵ_1 、 M_1 、 ρ_1 为溶剂的介电常数,摩尔质量和密度, M 为溶质的摩尔质量。 α 、 β 为两常数它可由下面两个稀溶液的近似公式求出。

$$\epsilon_{\text{溶}} = \epsilon_1 (1 + \alpha X_2) \quad (6)$$

$$\rho_{\text{溶}} = \rho_1 (1 + \beta X_2) \quad (7)$$

式 $\epsilon_{\text{溶}}$ 、 $\rho_{\text{溶}}$ 和 X_2 为溶液的介电常数,密度和溶质的摩尔分数。因此,从测定纯溶剂的 ϵ_1 、 ρ_1 以及不同浓度 (X_2) 溶质的 $\epsilon_{\text{溶}}$ 、 $\rho_{\text{溶}}$,代入 (5) 式就可求出溶质分子的总摩尔极化度。

根据光的电磁理论,在同一频率的高频电场作用下,透明物质的介电常数 ϵ 与折光率 n 的关系为

$$\epsilon = n^2 \quad (8)$$

常用摩尔折射度 R_2 来表示高频区测得的极化度。此时 $P_{\text{转向}} = 0$, $P_{\text{原子}} = 0$,则:

$$R_2 = P_{\text{变形}} = P_{\text{电子}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (9)$$

同样测定不同浓度溶液的摩尔折射度 R ,外推至无限稀,就能求出该物质的摩尔折射度公式。

$$R_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} R_2 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} + \frac{6n_1^2 M_1 \gamma}{(n_1^2 + 2)^2 \rho_1} \quad (10)$$

式中 n_1 为溶剂摩尔折光率, γ 为常数,它可由下式求出

$$n_{\text{溶}} = n_1 (1 + \gamma X_2) \quad (11)$$

式中 $n_{\text{溶}}$ 为溶液的摩尔折光率。综上所述,可得

$$P_{\text{转向}} = P_2^\infty - R_2^\infty = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{KT} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \mu &= 0.0128 \sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty) T} \text{ (D)} \\ &= 0.0426 \times 10^{-30} \sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty) T} \text{ (C} \cdot \text{m)} \end{aligned} \quad (13)$$

3. 介电常数的测试

介电常数是通过测定电容,计算而得到。

按定义

$$\epsilon = C/C_0 \quad (14)$$

式中 C_0 为电容器两极板间处于真空的电容量, C 为充满电介质时的电容量。由于小电容测量仪测定电容时,除电容池两极间的电容 C_0 外,整个测试系统中还有分布电容

C_d 的存在,所以实测的电容应为 C_0 和 C_d 之和,即

$$C_X = C_0 + C_d \quad (15)$$

介质不同 C_0 值不同,但 C_d 对同一台仪器而言是一个定值。故实验时,需先求出 C_d 值,并在各次测量值中扣除,才能得到 C_0 值。求 C_d 的方法是测定一已知介电常数的物质来求得。

仪器与药品

精密电容测定仪 1 台,密度管 1 只,阿贝折光仪 1 台,分析天平 1 台,25mL 容量瓶 5 只,5mL 注射器 1 支,超级恒温槽 1 台,电吹风 1 只,50ml 烧杯 5 只,1mL 移液管 1 支,滴管 5 根。环己烷 (A·R·) 乙酸乙酯 (A·R·)。

实验步骤

1. 配制溶液

配制摩尔分数 X_2 为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30 的乙酸乙酯—环己烷溶液各 25mL。先计算出所需乙酸乙酯的毫升数。然后称量配制。算出溶液的正确浓度,操作时注意防止溶液的挥发和吸收极性较大的水气(配制溶液的容器需干燥,动作要快)。

2. 折光率的测定

在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下用阿贝折光仪测定环己烷,以及 5 个溶液的折光率。

3. 密度测定

取一洗净干燥的密度管先称空瓶质量,然后称量水,5 个溶液的量,代入下式

$$\rho_i^{t^\circ\text{C}} = \frac{m_i - m_0}{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_0} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{t^\circ\text{C}} \quad (16)$$

式中 m_0 为空管质量, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的质量, m_i 为溶液质量。 ρ 即为在 $t^\circ\text{C}$ 时溶液的密度。

4. 介电常数的测定

(1) C_d 的测定以环己烷为标准物质,其介电常数的温度关系式为

$$\epsilon_{\text{环己烷}} = 2.052 - 1.55 \times 10^{-3} t \quad (17)$$

式中 t 为测定时的温度 $^\circ\text{C}$ 。

用电吹风将电容池样品室吹干,并将电容池与电容测定仪连接线接上,应注意各部件的绝缘,在量程选择键全部弹起的状态下,开启电容测定仪工作电源,预热 10min,用调零旋钮调零,然后按下 (20PF) 键,待数显稳定后记下数值,此即是 $C'_{\text{空}}$ 。

用移液管量取 1mL 环己烷注入电容池样品室,然后用滴管逐滴加入样品,至数显稳定后,记录下 $C'_{\text{环己烷}}$ 。(注意样品不可多加,样品过多会腐蚀密封材料渗入恒温腔,实验无法正常进行。)然后用注射器抽去样品室内样品,再用吸耳球吹扫,至数显的数字与 $C'_{\text{空}}$ 的值相差无几, ($<0.02\text{PF}$) ,否则需再吹。

(2) 按上述方法分别测定各浓度溶液的 $C'_{\text{溶}}$,每次测 $C'_{\text{溶}}$ 后均需复测 $C'_{\text{空}}$,以检验样品室是否还有残留样品。测定电容时,应防止溶液的挥发及吸收空气中极性较大的水气,

影响测定值)。

数据处理

1. 计算各溶液的摩尔分数 X_2 。
2. 以各溶液的折光率,对 X_2 作图,求出 γ 值。
3. 计算出环己烷及各液溶的密度 ρ ,作 $\rho \sim X$ 图,求出 β 值。
4. 计算出各溶液的 ϵ ,作 $\epsilon_{\text{溶}} \sim X_2$ 图,求出 α 值。
5. 代入公式求算出偶极矩 μ 值。

思考题

1. 准确测定溶质摩尔极化度和摩尔折射度时,为什么要外推至无限稀释?
2. 试分析实验中引起误差的因素,如何改进?

实验 1.5.4 粘度的测定

实验目的

1. 了解溶液粘度测定各种方法的原理。
2. 用毛细管法测定乙醇水溶液的粘度。

实验原理

粘度是流体的一种重要性质,它反映了流体流动时由于各质点流速的不同而产生的切向力的大小。许多流体在流动时,任一微分体积单元上的切向力与垂直于流动方向的流速梯度成正比,这种流体称为牛顿 (Newton) 型流体。几乎所有的气体和一些液体都是牛顿型流体,聚合物、浆状物、含腊油等是常见的非牛顿型流体。

对牛顿型流体,切向力 f (即流动时的内摩擦力) 的大小与流体层的速度差 Δu 及接触面积 A 成正比,而与两流层间距离 Δz 成反比,即:

$$f = \eta \frac{A \Delta u}{\Delta z} \quad (1)$$

式中 $\frac{A \Delta u}{\Delta z}$ 为流速梯度, η 是一个比例常数,称为粘滞系数,简称粘度。当 $A = 1, \Delta u = 1, \Delta z = 1$, 则 $f = \eta$, 因此可以得到 η 的物理意义: 一个单位面积的流质层以单位速度差流过相隔单位距离的固定流质层时所需要的切向力。当 $A = 1 \text{ m}^2, \frac{\Delta u}{\Delta z} = 1 \text{ S}^{-1}, f$ 为 1 N (牛顿) 时, η 的数值为 $1 \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-2}$ (牛顿·秒·米⁻²), 即 $1 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ (帕·秒)。测定液体粘度系数的方法可分成三类:

1. 测定液体在毛细管中流过的时间——毛细管法。
2. 测定圆球在液体中下落的时间——落球法。

3. 测定液体在同心轴圆柱筒体之间对筒体相对转动的影响——转筒法。

毛细管法根据使用粘度计的不同而不相同。图 1 所示的粘度计称为奥氏 (Ostwald) 粘度计。液体在毛细管粘度计中因重力作用而流动,从液体在毛细管中的流动时间可以测出液体的粘度系数 η 。液体在毛细管中的流动特性遵守泊塞耳 (Poiseuille) 公式

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8 V l} \quad (2)$$

式中 V 是在 t 时间内流过毛细管的液体容积 (即图 1 中 a, b 刻度之间的管内体积), P 是管两端的压力差, R 是管的内半径, l 是毛细管的长度。

一种液体的粘度系数可用比较法测得。让待测液体和另一已知粘度的液体,在 t_1 和 t_2 时间内分别流过同一粘度计,因为管两端的压力差就是重力,若两液体的密度分别为 ρ_1 和 ρ_0 ,则:

$$P_1 = l \rho_1 g$$

$$P_0 = l \rho_0 g$$

式中 g 为引力常数 (重力加速度)。令待测液体和已知粘度的液体的粘度系数分别为 η_1 和 η_0 代入泊塞耳 (Poiseuille) 公式,得:

$$\frac{\eta_1}{\eta_0} = \frac{\frac{\pi P_1 R^4 t_1}{8 V l}}{\frac{\pi P_0 R^4 t_0}{8 V l}} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0} \quad (3)$$

这样只要先测定了已知粘度 η_0 和密度 ρ_0 的液体的流出时间 t_0 ,就可通过测定待测液体的流出时间 t_1 计算出待测液体的粘度 η_1 。

一般液体,温度越高,粘度越小。粘度系数和温度的关系,可用下列经验公式表示:

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

或:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{RT} = \frac{B}{T} + C \quad (5)$$

混合液体的粘滞性一般可表示为: $\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2$ (6)

式中 η_1 和 x_1 是纯液体 1 的粘度系数和它在混合液体中的摩尔分数 (物质的量分数), η_2 和 x_2 对液体 2 有相同的意义。

本实验用奥氏粘度计研究水和乙醇的混合溶液在一定温度下组成和粘度的关系。

仪器与药品

恒温槽 1 套,奥斯托瓦尔德粘度计 1 支,10mL 移液管 1 支,,5mL 移液管 1 支,25mL

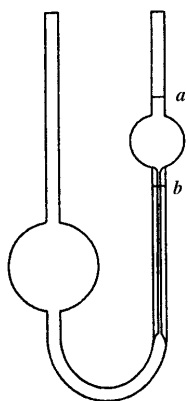


图 1 奥氏粘度计

注射器 1 支,洗耳球 1 个、秒表 1 只,无油气体压缩机 1 台,蒸馏水,无水乙醇,10%,20%,30%,40%,50%,60%,70%,80%,90%乙醇水溶液。

实验步骤

1. 粘度计的选择

根据不同的研究对象,可选择不同毛细管半径的粘度计,使所研究的液体在毛细管的流出时间适中,流出时间太短,测量误差大,流出时间过长则浪费时间(这部分工作,学生可以不进行)。粘度计系玻璃吹制,容易折断破碎,使用时应特别小心,安装粘度计要注意垂直,并防止外界震动。

2. 测定溶剂流过毛细管的时间 t_0

将恒温槽调至所需温度待用。将粘度计分别用洗液、自来水、蒸馏水依次清洗干净,垂直装置于恒温槽中,注意有刻度线 a, b 的容积必须浸入恒温槽水中。用移液管取一定 mL 溶剂蒸馏水由粘度计的粗管口中注入粘度计内,恒温 10 分钟,在粘度计的细管口套上一段乳胶管,从乳胶管口用洗耳球将液体的液面吸到 a 刻线以上(注意不要有气泡),然后让其自然流下,在液面恰好通过 a 刻度线时,启动秒表。在液面恰好通过 b 刻度线时,停止秒表,记下时间 t_0 (秒)。重复操作,误差应小于 0.5 秒。取三次时间的平均值作为纯溶剂流过毛细管的时间 t_0 。

3. 取下粘度计,弃去液体。用干净的压缩空气将粘度计吹干,垂直装置于恒温槽中待用。

4. 测定溶液流过毛细管的时间 t_i

通过粘度计的粗管口,用移液管注入与溶剂同量的溶液,同上述方法测定溶液流过毛细管的时间 t_i ($i = 1, 2, 3 \cdots n$)。每个溶液测定三次,取平均值。

5. 实验完毕,弃去溶液,用蒸馏水洗净、干燥,依上述方法测定另一溶液流出毛细管的时间。共 m 个溶液。

数据处理

1. 从手册上查出实验温度时纯水的粘度,水和乙醇溶液的密度。

2. 列表记录有关实验数据。

3. 计算不同浓度乙醇水溶液的粘度。

4. 找出乙醇溶液粘度和浓度的关系。

思考题

1. 为什么使用奥氏粘度计时,加入的已知粘度的液体和待测液体的体积应相同?

2. 为什么测定粘度时要保持温度恒定?

3. 为什么粘度计安放于恒温槽时必须垂直?外界震动对实验结果有什么影响?如何保证粘度计安装垂直?

表 1 不同温度时水—乙醇体系的密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

乙醇的重量百分浓度 (%)	20℃	25℃	30℃
0	0.99820	0.99704	0.99565P
10	0.98187	0.98043	0.97875
20	0.96864	0.96639	0.96396
30	0.95382	0.95067	0.94741
40	0.93318	0.93148	0.92770
50	0.91384	0.90985	0.90580
60	0.89113	0.88699	0.88278
70	0.86766	0.86340	0.85908
80	0.84344	0.83911	0.83473
90	0.81797	0.81362	0.80922
100	0.78934	0.78506	0.78075