

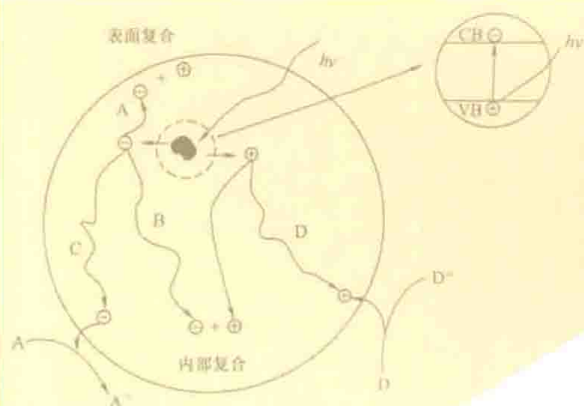
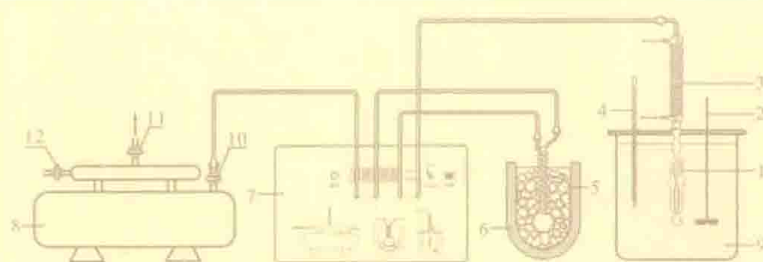


物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

主 编 王玉峰 孙墨珑 张秀成

主 审 刘本才



东北林业大学出版社

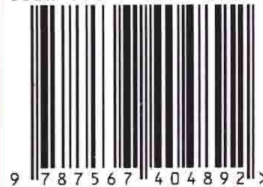
责任编辑：倪乃华

封面设计：乔鑫鑫

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

ISBN 978-7-5674-0489-2



定价：27.00 元

物理化学实验

主 编 王 玉 峰 孙墨琬 张秀成
主 审 刘本才

东北林业大学出版社

• 哈尔滨 •

版权专有 侵权必究

举报电话:0451-82113295

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实验 / 王玉峰, 孙墨珑, 张秀成主编. —
哈尔滨 : 东北林业大学出版社, 2014. 8

(东北林业大学优秀教材丛书)

ISBN 978 - 7 - 5674 - 0489 - 2

I. ①物… II. ①王…②孙…③张… III. ①物理化学—
化学实验—高等学校—教材 IV. ①O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 200592 号

责任编辑: 倪乃华

封面设计: 乔鑫鑫

出版发行: 东北林业大学出版社 (哈尔滨市香坊区哈平六道街 6 号 邮编: 150040)

印 装: 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 15

字 数: 338 千字

版 次: 2014 年 8 月第 1 版

印 次: 2014 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 27.00 元

如发现印装质量问题, 请与出版社联系调换。(电话: 0451-82113296 82191620)

前言

物理化学实验是高等学校化学、化工、材料、食品、环境、制药等类专业的一门重要专业基础课程,它与无机化学实验、分析化学实验和有机化学实验相衔接,构成完整的化学实验教学体系,是物理化学理论课程的延伸。它利用物理学的方法和手段,综合了几大化学中所需的基本研究方法和工具,研究物质的物理性质及其与化学变化和相变化之间的关系。物理化学实验的教学目的和任务主要是:巩固并加深对物理化学概念和理论的理解,掌握物理化学实验的基本方法、实验技术及常用仪器的构造、原理和使用方法,学会正确观察记录实验现象和数据、处理实验数据、分析实验结果、撰写实验报告,培养节约、卫生、环保的良好科学习惯和认真、严谨、求实的科学精神,为学生今后做专业实验、写毕业论文及独立开展科学研究打下坚实的基础。同时,实验课是培养学生各项能力和综合素质的有效手段之一。

近年来国内外物理化学实验教学改革取得了许多成果,同时多年来我校教师在物理化学实验教学改革方面也做了许多探索,取得了一些成果,物理化学实验教学仪器也在不断更新。为了反映这些改革变化,本教材除保留 2006 年版教材教学中行之有效的经典基本内容外,主要反映了所更新的大部分实验仪器内容,以及近些年国内外同行及作者进行物理化学实验教学研究的部分成果。本书编写中注重了以下几点:

1. 物理化学实验本质上是基础化学实验,其基本目的是训练学生的基本技能,巩固基本理论,在此基础上完成综合设计探究实验。基于此认识理念,本教材在保证一定量经典基础验证性实验(占 1/3)的同时,增加了若干综合设计研究型实验,供学生选做(占 1/3)。

2. 反映物理化学实验教学研究的最新成果,采用国内先进的教学仪器,体现物理化学教材内容与仪器的与时俱进性。

3. 实验中尽可能不使用毒性较大的化学试剂和药品,体现绿色化学之理念。

4. 各实验内容叙述力求简明、清晰、实用,紧随每个实验后的仪器使用说明能更方便学生自主学习、自己做实验。

5. 同时配合“物理化学实验重点课程”网站,学生可以扩展学习。

本教材分为物理化学实验基础知识、基础实验、综合设计探究性实验及物理化学实验常用数据表四部分。第一部分物理化学实验基础知识部分介绍物理化学实验的教学目的、要求、误差、有效数字,实验数据的表达方式和物理化学中的温度压力测量及控制技术。第二部分有基础物理化学实验 20 个,第三部分有综合设计探究性实验 10 个,全书共 30 个实验,涵盖化学热力学、化学动力学、电化学、胶体与表面化学和结构化学等五个方面的内容。第四部分是物理化学实验中常用的数据表。

本教材编写分工如下:主编为王玉峰、孙墨琰、张秀成,参加编写的人员还有方涛、景英琦、周志强。孙墨琰负责实验一、实验四、实验七、实验九、实验十一、实验十二和实验十三;张秀成负责第一部分之第一章、实验三、实验五、实验十五和实验十七;方涛负责第四部分、实验十四、实验十八、实验二十三、实验二十四和实验二十七;景英琦负责实验十、实验二十一和实验二十五;周志强负责实验八、实验二十和实验二十八;王玉峰负责第一部分之第二、三章、实验二、实验六、实验十六、实验十九、实验二十二、实验二十六、实验二十九和实验三十及全书的统稿、定稿工作。刘本才教授担任了本教材的主审工作。

我们在本书编写过程中得到多方帮助,在此表示衷心感谢。由于编者水平所限,对于本实验教材的不足之处或错误,敬请提出宝贵意见,以便改正。

本教材得到了2012校级“物理化学实验”重点课程建设项目,2013年省级、2012年校级教学改革项目的支持。

编 者
2014年4月

目 录

第一部分 物理化学实验基础知识

第一章 绪论	(3)
第二章 物理化学实验中的误差与数据表达	(13)
第三章 物理化学实验技术	(27)

第二部分 基础实验

实验一 燃烧热的测定	(53)
实验二 液体饱和蒸汽压测定	(59)
实验三 溶液偏摩尔体积的测定	(66)
实验四 配合物组成及稳定常数的测定	(70)
实验五 双液系气—液平衡相图	(75)
实验六 Bi—Cd 二组分金属相图	(85)
实验七 一级反应——蔗糖水解动力学	(91)
实验八 过氧化氢分解反应速率常数的测定	(98)
实验九 二级反应——乙酸乙酯皂化动力学	(105)
实验十 原电池电动势的测定	(111)
实验十一 电导法测定弱电解质解离常数	(119)
实验十二 固液吸附——醋酸在活性炭上的吸附	(125)
实验十三 液体黏度的测定	(129)
实验十四 最大压气泡法测定液体的表面张力	(134)
实验十五 沉降分析	(141)
实验十六 胶体的制备与电泳	(151)
实验十七 电渗	(158)
实验十八 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	(163)
实验十九 凝固点降低法测定摩尔质量	(167)
实验二十 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	(178)

第三部分 综合设计探究性实验

实验二十一 HCl 分子结构参数的测定(综合试验)	(183)
实验二十二 B-Z 振荡反应(综合试验)	(186)
实验二十三 纳米二氧化钛对甲基橙的光催化降解(综合实验)	(192)
实验二十四 金属腐蚀的电化学行为(综合实验)	(198)
实验二十五 非常态下药物有效期的测定(综合实验)	(203)
实验二十六 食品热值测定(设计实验)	(208)

实验二十七	电池电动势温度系数及热力学函数测定(设计实验)	(210)
实验二十八	电导法测定难溶盐的溶度积常数(设计实验)	(212)
实验二十九	有机污染水溶液在活性炭上的吸附研究(探究型实验)	(214)
实验三十	蔗糖水解动力学影响因素研究(探究型实验)	(215)
第四部分 物理化学实验常用数据表		

第一部分

物理化学实验基础知识

第一章 绪 论

一、物理化学实验目的、要求

物理化学实验是化学、化工及与化学、化工相关专业的一门重要基础课程,它综合了化学领域中各个分支学科所需的基本研究工具和方法。学习物理化学实验的主要目的是使学生掌握物理化学实验的基本方法和技能,从而能够根据理论课所学的物理化学原理,通过选择和使用仪器、设计实验等方面的训练,锻炼学生观察实验现象、正确记录实验数据、分析实验结果和处理实验数据的能力,培养和提高学生灵活运用物理化学原理解决实际问题的能力,为培养学生创新性思维与能力和初步的科学研究意识奠定基础。

作为本科阶段的一门基础实验课程,物理化学实验在培养学生踏实求真的科学态度、严谨细致的实验作风、熟练正确的实验技能、灵活创新地分析和解决问题的能力等方面,既和无机化学、分析化学、有机化学等实验课程有相同的要求,又有自身的不同特点。

物理化学实验大都涉及比较复杂的物理测量仪器,每种测量技术往往都是建立在一套完整的实验原理基础上的,因此理论和实验的结合在物理化学实验教学过程中显得特别突出。

认真做好物理化学实验,对培养学生独立从事科学研究工作的能力十分重要。在实验过程中,学生应以提高自己实际工作能力为目的,要勤于动手、开动脑筋、钻研问题,做好每个实验。

物理化学实验课程通常由三个教学环节组成:

第一、对物理化学实验方法和实验技术等基础知识进行较系统的讲授。讲授内容既包括本实验课程的学习方法、安全防护、数据处理、文献查阅、报告书写和实验设计思想等基础知识和要求,同时还要介绍物理化学的基本实验方法和实验技术,如温度的测量和控制、压力与真空技术等。这些内容既可以穿插在实验教学中进行,也可通过安排系列讲座完成。

第二、根据学生的专业特点和教学基本要求,完成一定量的实验。这些实验应该包含化学热力学、电化学、化学动力学、表面化学与胶体化学、物质结构等方面的基本原理、重要实验方法和技术。通过实验的具体操作,使学生在物理化学基本实验技能上得到全面的训练,加深对相应化学原理的认识。

第三、进行物理化学实验考核。这一环节可根据教学实际情况安排一到两次的物理化学实验阶段性考核(对较少学时专业的学生可安排在课程结束后进行一次考核)。考核形式可以是口试、笔试或单元操作考试。

上述过程中,实验的操作训练是核心。讲解和考核都将围绕着实验操作展开。

物理化学实验初期要进行基础实验的训练,这种实验也被称为验证性实验,然后再进行适当数量的综合性实验和研究性的设计型实验。为达到物理化学实验的教学目的,对

不同类型的实验,在教学过程中都有针对性的要求。

(一)基础实验与综合型实验的要求

1. 实验预习

实验前学生应事先认真仔细阅读实验内容,了解实验的目的、要求和实验原理,所用仪器的构造和使用方法。对实验操作过程和步骤做到心中有数,在认真预习的基础上写出实验预习报告。其内容包括:实验目的与原理、主要的实验步骤、注意事项;画出必要的实验装置图,以及预习中产生的疑难问题等。要设计一个原始数据记录表,以便记录实验时所记录的数据。实验指导教师应在实验前应检查学生的预习报告,进行必要的提问,并解答疑难问题。学生达到预习要求后才能进行实验。

实践证明,有无充分的预习对实验效果的好坏和对仪器的损坏程度影响极大。因此,一定要坚持做好实验前的预习工作,提高实验训练效果。为了提高预习效率,每次实验完毕之后,应熟悉下一轮实验的装置和仪器设备。

2. 实验操作与数据记录

学生进实验室后应检查测量仪器和试剂是否符合实验要求,检查实验室配备的玻璃仪器是否破损,发现问题及时向实验室管理人员或指导教师汇报并做妥善处理,同时做好实验前的各项准备工作,记录当时的实验条件。经指导教师同意方可接通仪器电源进行实验。仪器的使用要严格按照规定的操作规程进行,不可盲动;对于实验操作步骤,通过预习应心中有数,严禁“抓中药”式的操作——看一下书,动一动手。实验过程中要仔细观察实验现象,发现异常现象应仔细查明原因,或请教指导教师帮助分析处理。保持严谨求实的科学态度和团结互助的合作精神,积极主动地探求科学规律。实验过程中应严格控制实验条件;记录实验数据和现象必须忠实、准确。不能用铅笔记录数据,不能只拣“好”的数据记,不能随意涂抹数据。如发现某个数据确有问题,应该舍弃时,可用笔轻轻圈去。所有数据都应记录在编有页码和日期的实验记录本或统一格式的“预习与原始数据记录报告”上。

实验条件是必须认真记录的内容。实验的结果与实验条件是紧密相关的,它提供了分析实验中所出现问题和误差大小的重要依据。实验条件一般包括环境条件、仪器药品条件等,环境条件,如室温、大气压和湿度等;药品条件包括使用药品的名称、纯度、浓度、生产商等;仪器条件包括仪器名称、规格、型号、生产商和实际精度以及必要的附件参数等。数据记录要表格化,字迹要整齐、清楚。保持一个良好的记录习惯是物理化学实验课程的基本要求之一。指导教师对每一个实验,应根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件,提出实验结果数据的要求范围,学生如达不到此要求,则该实验的相关部分必须重做。实验完成后学生必须将原始记录交指导教师检查,指导教师签名同意后方可结束实验,学生在整理好实验仪器装置后方可离开实验室。

3. 实验报告

实验操作结束后还要正确处理实验获得的数据,撰写出实验报告。完成实验报告是本课程的基本训练,将使学生在实验数据处理、作图、误差分析、问题归纳等方面得到综合性的训练和提高。实验报告的质量在很大程度上反映了学生的实际水平和能力。实验报告应包括:实验目的与要求、简明原理,实验仪器、药品,实验条件,实际操作步骤,数据处

理过程,结果与讨论,误差分析及参考资料等。其中,数据处理和结果的分析、讨论是实验报告的重要部分,这部分内容要反映出学生对于实验结果和实验现象的分析、归纳和解释和经过实验所获得的结论、心得体会。鼓励学生深入进行该实验的设想,提出改进意见。

一份好的物理化学实验报告应该符合实验目的明确、原理清楚、数据真实准确、作图合理、结果正确、讨论深入和报告完整等要求。物理化学实验教学应对学生进行理论和实验辩证关系的教育,注重学生实验过程中的技能训练和实验后数据处理的训练,使之养成既重视理论又重视实验的科学作风,为后续课程学习奠定基础。

(二) 设计型实验的要求

在经过若干个基本实验训练的基础上,物理化学实验课通常要开设适当数量的带有研究性质的设计型实验。该类型实验不是基础实验和综合实验的重复,而是在此基础上的提高和深化。在教师的指导下,学生选择实验课题,应用已经学过的物理化学原理、实验方法和技术,通过查阅文献资料,独立设计实验方案,选择合理的仪器设备,组装实验装置,进行独立的实验操作,设想与研究一定范围内的理论与技术问题。采用科学论文的形式写出实验报告。

物理化学实验与科学研究之间在设计思路、测量原理和方法上有许多相似性,因而对学生进行研究性设计型实验的训练,可以较全面地提高他们的实验技能和综合素质,对于初步培养科学研究的能力是非常重要的。研究性设计型实验的基本要求如下。

1. 设计实验的程序

(1) 选题。在教材提供的设计型实验题目中选择自己感兴趣的题目,也可自己确定适当的实验题目。

(2) 查阅文献。查阅实验原理、实验方法、仪器装置等方面的文献,对不同方法进行对比、综合、归纳等。

(3) 设计方案。实验装置示意图、详细的实验步骤,并列出所需的仪器、药品清单等。

(4) 可行性论证。在实验开始前两周进行实验可行性论证,请老师和同学提出存在的问题,优化实验方案,向实验室提出实验申请。

(5) 实验准备。得到实验室批准后,提前一周到实验室进行实验仪器、药品等的准备工作。

(6) 实验实施。在教师的监督指导下实施实验方案。实验过程中注意随时观察实验现象,考察影响因素等,不断总结经验,完善实验方案,反复实验直到获得满意的实验数据。

(7) 数据处理。采用坐标纸绘图、应用计算机程序计算或绘图等方法综合处理实验数据,进行误差分析,得到实验结果。

(8) 实验报告。按科学论文的形式写出实验报告,可在专业或班级范围内进行交流、答辩。

2. 设计型实验的要求

查阅文献要全面,学生通过分析文献和讨论以小组形式设计实验研究的内容和操作方法,提出科学合理的实验题目。实验必须有可行性论证环节,组合仪器和完成实验过程必须有指导教师,在实验方案上签字批准,并在教师的监督指导下实施。实验过程中出现

问题要求学生在思考和讨论的基础上与指导教师共同解决,以培养同学们综合运用化学实验技能和所学的基础知识解决实际问题的能力。

二、物理化学实验室安全知识

在物理化学实验室里,安全是非常重要的。这里常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等危险,怎样来防止这些事故的发生以及万一发生事故又如何急救?这些知识是每一个化学实验工作者都必须掌握的,在先行的化学实验课中也已反复地做了介绍。这里主要结合物理化学实验的特点,重点介绍用电、使用化学药品等安全防护知识。

(一)物理化学实验室规则

(1)实验时应穿实验服,不穿实验服不得进行实验。

(2)遵守纪律,不迟到,保持室内安静,不大声谈笑,不到处乱走,不许在实验室内打闹及搞恶作剧。

(3)使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约原则。

(4)未经老师允许不得乱动精密仪器,使用时应爱护仪器,如发现仪器损坏时应立即报告指导教师妥善处理。

(5)随时注意室内整洁、卫生,滤纸等废物不能随地乱丢,必须丢入废物缸内。实验完毕将玻璃仪器洗净,把实验台打扫干净,公用仪器、试剂药品等整理、摆放整齐。

(6)实验时要集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考,实验数据要及时、如实、详细地记在预习报告或原始记录簿上,不得涂改和伪造,如有记错,可在原数据上画一杠或圈一个圈,再在旁边记下正确值。

(7)注意防止实验药品的污染,实验结束后应洗净手,不要在实验室内吃东西。

(8)实验结束后,由轮流值日的同学负责打扫实验室,整理实验仪器和药品,检查水、煤气、门窗是否关好,确认总电源断开,以保证实验室的安全。

实验室规则是人们长期从事化学实验工作的总结,它是保持良好环境和工作秩序,防止意外事故,做好实验的重要前提,也是培养学生优良素质的重要措施,参加实验者应严格遵守。

(二)安全用电常识

物理化学实验室使用电器较多,要特别注意用电安全,违规用电常常可能造成损坏仪器设备,火灾,甚至人身伤亡等严重事故。为了保障人身安全,一定要遵守实验室安全规则。表 1-1-1 列出 50 Hz 交流电通过人体的反应情况。

表 1-1-1 不同电流强度对人体的反应

电流强度/mA	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难,甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动,死亡

在实验过程中需注意以下问题。

1. 防止触电

(1)操作电器时手必须保持干燥,不可用潮湿的手接触电器。

- (2) 电源裸露部分应有绝缘装置(如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- (3) 所有电器的金属外壳都应保证接地。
- (4) 实验时应先连接好电路后再接通电源,实验结束后应先切断电源再拆线路。
- (5) 修理或安装电器时,应先切断电源。
- (6) 不能用试电笔去试高压电。使用高压电源应有专门的防护措施。
- (7) 如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

2. 防止引起火灾

- (1) 使用的保险丝要与实验室(实验仪器)允许的用电量相符。
- (2) 更换保险装置时应先切断电源,避免带电作业。电线的安全通电量应大于用电功率。

(3) 室内若有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作和开关电闸时,易产生电火花,要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时,应及时修理或更换。这一类环境下工作的继电器和电源开关等应采用防爆型产品

(4) 如遇电线起火,立即切断电源,用沙或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

(5) 电器线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。普通电线、电器要避免被水淋湿或浸在导电液体中。若所用电器被水(或导电液体)淋湿,不能立即开启电器,应将其清洗、烘干并作必要的绝缘处理,经检查确认正常后才可以使用。

3. 电器仪表的安全使用

(1) 在使用前,先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电,以及电压的大小(如 380 V, 220 V, 110 V 或 6 V),弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。

(2) 仪表量程应大于待测量。若待测量大小不明时,应从最大量程开始测量。

(3) 实验之前要检查线路连接是否正确。经教师检查同意后方可接通电源。

(4) 在电器仪表使用过程中,如出现不正常声响,局部升温或嗅到绝缘漆过热产生的焦味等可疑情况应立即切断电源,并报告教师进行检查。

(二) 化学药品的安全使用

1. 防毒

(1) 实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施,尽量不使用剧毒、有腐蚀性等危害性大的药品。

(2) 操作有毒、腐蚀性气体(如 H_2S , Cl_2 , Br_2 , NO_2 , HCl 和 HF 等)应在通风橱内进行。

(3) 苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等的蒸气会引起中毒。它们虽有特殊气味,但久嗅会使人嗅觉减弱,所以应在通风良好的情况下使用。

(4) 有些药品(如苯、一些有机溶剂、汞等)能透过皮肤进入人体,应避免与皮肤接触。

(5) 氰化物、高汞盐[HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等]、可溶性钡盐 BaCl_2 、重金属盐(如镉盐、铅盐)、三氧化二砷等剧毒药品,尽量避免使用,如必须使用则应妥善保管,使用时要特别小心,使用后的残液要按危险药品使用的相关规定妥善处理。

(6) 在不影响实验的前提下,尽可能使用无毒或低毒的实验药品来代替有毒药品。

(7)禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室,以防毒物污染,离开实验室及饭前要洗净双手。

(8)出现危险情况应及时向实验教师报告。

2. 防爆

可燃气体与空气混合,当两者比例达到爆炸极限时,受到热源(如电火花)等诱发,就会引起爆炸。一些常见气体的爆炸极限见表 1-1-2。

表 1-1-2 某些气体与空气相混合的爆炸极限(20℃,101.325 kPa)

气体	爆炸高限(体积分数)	爆炸低限(体积分数)	气体	爆炸高限(体积分数)	爆炸低限(体积分数)
氢	74.2	4.0	醋酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72.0	7.0
乙醇	19.0	4.3	煤气	32.0	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6			

使用可燃气体应注意:

(1)使用可燃性气体时,要防止气体逸出,实验室内通风要良好。
(2)操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花。

(3)有些药品(如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等)受震和受热都易引起爆炸,使用时要特别小心。

(4)严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

(5)久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。

(6)进行容易引起爆炸的实验时应有防爆措施。

3. 防火

物质燃烧需具备三个条件:可燃物质、氧化剂或氧气、适宜的温度,因此实验室装备要优先考虑阻燃性能与防火要求,同时在实验过程中还要注意以下几点:

(1)许多有机溶剂如乙醚、丙酮、乙醇、苯等非常容易燃烧,大量使用时室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可存放过多这类药品,用后还要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。

(2)有些物质如磷、金属钠、钾、电石及金属氢化物等,在空气中易氧化自燃。还有一些金属如铁、锌、铝等粉末,比表面大也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存,使用时要特别小心。

(3)实验室如果着火不要惊慌,应根据情况进行灭火。常用的灭火剂有:水、沙、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器和干粉灭火器等,可根据起火的原因选择使用。以下几种情况不能用水灭火:金属钠、钾、镁、铝粉、电石、过氧化钠着火,应用干沙灭火。比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器。有灼烧的金属或熔融物的

地方着火时,应用干沙或干粉灭火器。电器设备或带电系统着火,可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

4. 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,要特别防止溅入眼内。液氮、干冰等低温物质也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

化学烧伤应急处理要正确及时,强酸(特别是氧化性强酸)和强碱会严重烧伤皮肤。如果皮肤不慎接触到强酸或强碱应该用大量水冲洗。对于强酸,用很稀的弱碱(氨)来冲洗是有效的;对于强碱,则可用很稀的弱酸(醋酸)来冲洗。应特别注意保护眼睛(使用安全眼镜、护目镜或面罩)。万一化学药剂进入眼睛应采取迅速有效的措施,像氢氧化钠这样的强碱可以在几秒钟内烧坏眼角膜,最重要的是要迅速用洗眼喷水器或者其他装有大量流水(一定在低射流压力下)的工具来彻底洗净受伤者的眼球。应当将眼睑翻开进行有效冲洗。除水外什么也不要,并迅速请求医生帮助。

5. 防水

实验室应避免因故停水而未关水门的情况发生,实验室发生漏水会诱发多种事故,如淋湿甚至浸泡仪器设备,发生漏电、燃烧或爆炸事故(有些金属钠、钾、金属氢化物、电石等遇水会发生燃烧、爆炸等)。因此,离开实验室前,应检查水、电、燃气开关是否关好。

6. 汞的安全使用

物理化学实验室经常用到汞(俗称水银),操作者使用不当时会引起汞中毒。汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐(HgCl_2)入口所致,0.1~0.3 g即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,症状为食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼痛、神经衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,而20℃时汞的饱和蒸气压约为0.16 Pa,超过安全浓度100多倍。所以使用汞必须严格遵守下列操作规定:

(1)储存汞要用厚壁玻璃器皿或瓷器,在汞面上加盖一层水,放置在远离热源的地方避免液体汞直接暴露于空气中。

(2)一切转移汞的操作都应在装有水的浅瓷盘内进行。

(3)装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,防止汞滴掉落到桌面或地面上。

(4)万一有汞液滴掉落,要先用吸汞管尽可能将汞的液珠收集起来,然后把硫黄粉撒在有汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS ,也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。擦过汞的滤纸等必须放在有水的瓷缸内。

(5)使用汞的实验室应有良好的通风设备;手上若有伤口,切勿接触汞。

(6)在满足实验要求的前提下,尽量使用无汞仪器装置替代使用汞的仪器,如使用电子精密温度计代替水银贝克曼温度计、电子精密压差仪代替汞压力计,以减少实验室的汞污染。

(三) 气体钢瓶的使用及注意事项

物理化学实验室经常遇到使用高压气体的情况,常用气体有氧气、氮气、压缩空气等。储存气体的钢瓶也叫高压储气瓶,是由无缝碳素钢或合金钢制成,按其所储存的气体及工作压力分类,如表1-1-3所示。

表 1-1-3 标准钢瓶型号分类

气瓶型号	用途	工作压力/MPa	实验压力/MPa	
			水压实验	气压实验
甲	O_2, H_2, N_2, CH_4 、压缩空气和惰性气体	15.0	22.5	15.0
乙	纯净水煤气及 CO_2 等	12.5	19.0	12.5
丙	NH_3 、氯、光气等	3.0	6.0	3.0
丁	SO_2 等	0.6	1.2	0.6

我国国家质量技术监督局 1999 年颁布了 GB7144-1999 标准,标准中规定了各类气瓶的色标,参见表 1-1-4。每个气瓶必须在其肩部刻上制造厂和检验单位的钢印标记。使用储气钢瓶必须按正确的操作规程和注意事项进行,以避免发生意外事故。

表 1-1-4 我国气体钢瓶常用标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	字样
氮气	黑	淡黄	氮
氧气	天蓝	黑	氧
氢气	淡绿	大红	氢
压缩空气	黑	白	空气
二氧化碳	铝白	黑	液化二氧化碳
氨	银灰	深绿	氨
液氨	淡黄	黑	液氨
氯	深绿	白	液氯
乙炔	白	大红	乙炔(不可近火)
氟氯烷	铝白	黑	氟氯烷
石油气体(工业)	棕	白	石油气
(民用)	银灰	大红	石油气
氩	银灰	深绿	氩

1. 气体钢瓶的使用方法

(1) 在钢瓶上装上配套的减压阀。检查减压阀是否关紧的方法是逆时针旋转调压手柄至螺杆松动为止。

(2) 打开钢瓶总阀门,此时高压表显示出瓶内贮气总压力。

(3) 慢慢地转动调压手柄至低压表显示出实验所需压力为止。

(4) 停止使用时,先关闭总阀门,待减压阀中余气逸尽后再关闭减压阀。

2. 气体钢瓶的使用注意事项

(1) 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方。可燃性气瓶应与氧气瓶分开存放。

(2) 搬运钢瓶要将钢瓶帽旋上,要小心轻放,使用时必须放牢靠、固定好。

(3) 使用时应装减压阀和压力表。盛装可燃性气体的气瓶(如 H_2, C_2H_2) 气门螺丝为反丝,盛装不燃性或助燃性气体的气瓶(如 N_2, O_2) 的气门螺丝为正丝。各种压力表一般不可混用。

(4) 不要让油或易燃有机物沾到气瓶上(特别是气瓶出口和压力表上)。

(5) 开启总阀门时,不要将头或身体正对总阀门,防止万一阀门或压力表冲出伤人。

(6) 不可把气瓶内气体用完,以防重新充气时发生危险。

(7) 使用中的气瓶应每三年检验一次,装腐蚀性气体的钢瓶应每两年检验一次,不合格的气瓶不可继续使用。

(8) 氢气瓶应放在远离实验室的专用小屋内,气体用紫铜管引入实验室,并安装防止回火的装置。

(9) 使用氧气瓶时,严禁气瓶接触油脂,实验者的手、衣服和工具上也不得沾有油脂,因为高压氧气与油脂相遇会引起燃烧。使用时发现氧气瓶漏气,不得用麻、棉等物去堵漏,以防发生燃烧事故。

(四) 受压玻璃仪器的安全使用

物理化学实验室的受压玻璃仪器包括供高压或真空实验用的玻璃仪器,装载水银的容器、压力计,以及各种保温容器等。使用这类仪器时必须注意:

(1) 受压玻璃仪器的器壁应足够坚固,不能用薄壁材料或平底烧瓶之类的器皿。

(2) 供气流稳压用的玻璃稳压瓶,其外壳应裹有布套或细网套。

(3) 物理化学实验中常用液氮作为获得低温的手段,在将液氮注入真空容器时,要注意真空容器可能发生破裂,不要把脸靠近容器的正上方。

(4) 在装载水银的 U 形压力计的下部应放置搪瓷盘或适当的容器,使用时要防止玻璃容器破裂造成水银散溅到桌上或地上。使用 U 形水银压力计时,应防止系统压力变动过于剧烈而使压力计的水银散溅到系统内外。

(5) 使用真空玻璃系统时,要注意任何一个活塞的开、闭均会影响系统的其他部分,因此操作时应特别小心,防止在系统内形成高温爆鸣气混合物或让爆鸣气混合物进入高温区。在开启或关闭活塞时,应两手操作,一只手握活塞套,另一只手缓缓旋转内塞,确保玻璃系统各部分不产生力矩,以免扭裂。

(五) 使用辐射源的安全防护

物理化学实验室的辐射主要指产生 X 射线、 γ 射线、中子流、带电粒子束的电离辐射和产生频率为 $10 \sim 100\,000\text{ MHz}$ 的电磁波辐射。电离辐射和电磁波辐射作用于人体时,都会造成人体组织的损伤,引起一系列复杂的组织机能的变化。因此,必须重视使用辐射源的安全防护。

1. 电离辐射的安全防护

我国目前规定从事放射性工作的专业人员,电离辐射的最大容许剂量每日不得超过 0.05 R ,非放射性工作人员每日不得超过 0.005 R 。同位素源放射的 γ 射线较 X 射线波长短、能量大,但 γ 射线和 X 射线对机体的作用是相似的,所以防护措施也是一致的,主要采用屏蔽防护、缩短使用时间和远离辐射源等措施。屏蔽物质主要有铅、铅玻璃等。根据受照射的时间愈短,人体所接受的剂量愈少,以及射线的强度随机体与辐射源的距离平方而衰减的原理,尽量缩短工作时间和加大机体与辐射源的距离,从而达到安全防护的目的。

在实验时由于 X 射线和 γ 射线有一定的出射方向,因此实验者应注意不要正对出射方向站立,而应站在侧边进行操作。对于暂时不用或多余的同位素放射源,应及时采取有

效的屏蔽措施,储存在适当的地方。防止放射性物质进入人体是电离辐射安全防护的重要前提,一旦放射性物质进入人体,则上述的屏蔽防护和缩时加距措施就失去意义了。放射性物质要尽量在密闭容器内操作,操作时必须戴防护手套和口罩,严防放射性物质飞溅而污染空气,加强室内通风换气,操作结束后必须全身淋浴,切实地防止放射性物质从呼吸道或食道进入体内。

2. 电磁波辐射的安全防护

高频电磁波辐射源作为特殊情况下的加热源,目前已在光谱用光源和高真空技术中得到愈来愈多的应用。电磁波辐射能对金属、非金属介质以感应方式加热,因此也会对人体组织,如皮肤、肌肉、眼睛的晶状体以及血液循环、内分泌、神经系统等造成损害。防护电磁波辐射最根本的有效措施是减少辐射源的泄漏,使辐射局限在限定的范围内。当设备本身不能有效地防止高频辐射的泄漏时,可利用能反射或吸收电磁波的材料,如金属、多孔性生胶和炭黑等做罩、网以屏蔽辐射源。操作电磁波辐射源的实验者应穿特制防护服和戴防护眼镜,镜片上涂有一层导电的二氧化锡、金属铬的透明或半透明的膜。同样,应加大工作处与辐射源之间的距离。考虑到某些工作中不可避免地要经受一定强度的电磁波辐射,应按辐射时间长短不同,制定辐射强度的分级安全标准:每天辐射时间小于 15 min 时,辐射强度小于 $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$;小于 2 h 的情况下,辐射强度小于 $0.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$;在整个工作日内经常受辐射的,辐射强度小于 $10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

除上述电离辐射和电磁波辐射外,在物理化学实验中还应注意紫外线、红外线和激光对人体,特别是眼睛的损害。紫外线的短波部分(300~200 nm)能引起角膜炎和结膜炎。红外线的短波部分(1600~760 nm)可透过眼球到达视网膜,引起视网膜灼伤症。激光对皮肤的烧伤情况与一般高温辐射性皮肤烧伤相似,不过它局限在较小的范围内。激光对眼睛的损伤是严重的,会引起角膜、虹膜和视网膜的烧伤,影响视力,甚至因晶体混浊发展为白内障。防护紫外线、红外线以及激光的有效办法是戴防护眼镜,但应注意不同光源、不同光强度时应选用不同的防护镜片,而且要切记不应使眼睛直接对准光束进行观察。

第二章 物理化学实验中的误差与数据表达

在物理化学实验过程中,通常是对某一系统的物理化学性质与系统发生化学反应之间的关系进行研究。以测量系统的某些物理量为基本内容,通过对所测得的实验数据进行分析 and 处理,从中获得重要规律。由于实验方法的可靠程度,所用仪器的精密度和实验者感官的限度等各方面条件的限制,使得一切测量均带有误差(或称偏差),也就是测量值与真值之差。因此,对误差产生的原因及其规律进行研究,方可在合理的人力、物力支出的条件下,获得可靠的实验结果,再通过实验数据的列表、作图、建立数学关系式等处理步骤,使实验结果变为有参考价值的资料,这在物理化学实验乃至科学研究中是十分重要的。

一、物理量的测量与单位

(一) 量的测量

物理量的测量可分为直接测量与间接测量两种方式。将被测量的量直接与同一类量进行比较的方法称为直接测量,如用米尺量长度、秒表计时间、温度计测温度、天平称物质质量等。测量结果要由若干个直接测量的数据,应用一些公式计算才能得到的称为间接测量,如黏度法测乙醇的相对黏度,就是用毛细管黏度计测出纯水和乙醇的流出时间,然后利用公式求得乙醇的相对黏度。物理化学实验的大多数测量问题是通过间接测量获得解决的。

(二) 物理量的单位与数值的规定

物理化学实验数据的记录与表达一般采用国际单位制(SI)。我国的法定计量单位等效于采用国际标准。有关 SI 和我国的国家标准的叙述和讨论可参阅有关文献和标准。

使用 SI 时应注意以下几点关于单位与数值的规定:

(1) 组合单位相乘时应该用圆点或空格,不用乘号。如密度单位可写成 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 kg/m^3 ,不可写成 $1\text{kg} \times \text{m}^{-3}$ 。

(2) 组合单位中不能用一条以上的斜线,不可写成 $\text{J}/(\text{K}/\text{mol})$ 等错误形式。

(3) 对于分子无量纲,分母有量纲的组合单位,一般用负幂形式表示。如 $\text{K}^{-1}, \text{s}^{-1}$,不可写成 $1/\text{K}, 1/\text{s}$ 。

(4) 任何物理量的单位符号应放在整个数值的后面。如 1.52 m 不可写作 $1\text{m}52$ 。

(5) 不得使用重叠的冠词。如 nm (纳米)、 Mg (兆克)不可写作 $\text{m}\mu\text{m}$ (毫微米)、 kgkg (千千克)。

(6) 数值相乘时,为避免与小数点相混,应采用乘号而不用圆点,如 2.58×6.17 不可写作 $2.58 \cdot 6.17$ 。

(7) 组合单位中,中文名称的写法与读法应与单位一致,如比热容的单位是 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,即“焦耳每千克开尔文”,不应写或读为“每千克开尔文焦耳”。

二、误差的分类

误差按其性质可分为系统误差、偶然误差和过失误差三种。

(一) 系统误差

在相同条件下,多次测量同一量时误差的绝对值和符号保持恒定,或在条件改变时按某一确定规律变化的误差,称为系统误差。

系统误差产生的原因如下。

- (1) 由仪器、药品不良引起,如电表零点偏差,温度计刻度不准,药品纯度不够等。
- (2) 实验方法方面的缺陷,如使用了近似公式。
- (3) 环境方面的影响,使测量数据不是偏大就是偏小,如折射率、旋光度、光密度等均于温度有关。
- (4) 操作者的习惯,如观察视线偏高或偏低,对颜色的敏感程度差异。

系统误差可分为不变系统误差和可变系统误差。在整个测量过程中,符号和大小固定不变的误差称为不变的系统误差。例如,天平砝码未经校正;某 100 mL 容量瓶的实际容积为 101 mL,在使用中由于未加校正而引入固定的 +1 mL 系统误差。可变系统误差是随测量值或时间的变化,误差值和符号也按一定规律变化的误差。

改变实验条件可以发现系统误差的存在,针对产生原因可采取措施将其消除。系统误差产生的原因不能完全知道。通常可采用几种不同的实验技术,或采用不同的实验方法,或改变实验条件、调整仪器、提高试剂的纯度等,以便确定有系统误差的存在,并确定系统误差的性质,然后设法消除或减少之。

(二) 偶然误差(随机误差)

在相同条件下多次测量同一量时,误差的绝对值时大时小,符号时正时负,但随测量次数的增加,其平均值趋近于零,即具有抵偿性,此类误差称为偶然误差。偶然误差产生的原因并不确定,一般是由环境条件的改变(如大气压、温度的波动),操作者感官分辨能力的限制(如对仪器最小分度以内的读数难以读准确等)所致。它在实验中总是存在的,无法完全避免,但它服从概率分布。如在同一条件下对同一物理量多次测量时,会发现数据的分布符合如图 1-2-1 所示的一般统计规律。图 1-2-1 曲线称为误差的正态分布曲线。横轴表示偶然误差 σ 为无限多次测量所得的标准误差,纵坐标表示偶然误差出现的次数 n 。从图中可看出偶然误差具有对称性、单峰性和有界性。

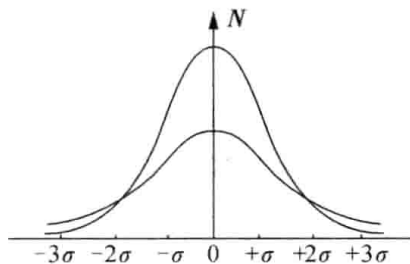


图 1-2-1 正态分布误差曲线

偶然误差的表达方法有三种:

- (1) 平均误差。

$$\delta = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (1)$$

式中: d_i ——测量值 x_i 与算术平均值 $\bar{x}$ 之差;

n ——测量次数。

$$\bar{x} = \frac{\sum |x_i|}{n} \quad (2)$$

$i=1, 2, \dots, n$, 以下各式意义相同。

(2) 标准误差(或称均方根偏差)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中: $\sum d_i^2 = (x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2$ 。

(3) 或然误差

$$p = 0.675\sigma \quad (4)$$

或然误差 P , 它的意义是在一组测量中若不计正负号, 误差大于 P 的测量值与误差小于 P 的测量值将各占测量次数的 50%, 即误差落在 $+P$ 与 $-P$ 之间的测量次数占总测量数的一半。

平均误差的优点是计算方便, 但用这种误差表示时, 可能会把质量不高的测量掩盖住。标准误差对一组测量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏, 因此, 它是表示精度的较好方法。在近代科学中一般采用标准偏差。为了表达测量的精度, 又有绝对误差、相对误差两种表达方法。

(三) 测量结果表示方法

绝对误差表示了测量值与真值的接近程度, 即测量的准确度, 其表示法为 $\bar{x} + \delta$ 或 $\bar{x} + \alpha$, 其中 δ 和 σ 一般以一位数字(最多两位)表示。

相对误差是量纲为 1 的量, 可以用来比较不同单位测量值的准确度, 更能反映测量的可信程度, 其表示法为平均相对误差 = $\pm \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100\%$; 标准相对误差 = $\pm \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\%$ 。

(四) 过失误差(或粗差)

过失误差是一种明显歪曲实验结果的误差, 是由操作者读错实验数据、记录错误、计算错误引起的误差。这类误差是不属于测量误差范畴的, 也无规律可循。只要实验者加强责任心, 此类误差可以避免。发现有此种误差产生, 所得数据应予以剔除。

(五) 精密度与准确度

精密度是指测量值重复性大小, 偶然误差小, 数据重复性就好, 测量的精密度就高。准确度是指测量值与真值的符合程度, 系统误差与偶然误差都小, 测量值的准确度就高。一个精度好的测量, 其准确度不一定很好, 但要得到高的准确度就必须有高精度的测量做保证。A, B, C 三人同时测定某一个物理量, 测定次数相同, 其结果如图 1-2-2 所示。从该图可以看出, A 的测量精密度和准确度都高; B 的测量精密度虽高, 但准确度低; C 的

测量精密度和准确度均低。

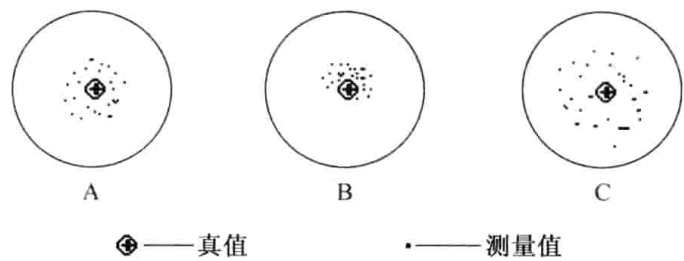


图 1-2-2 A,B,C 三人的测量结果

三、偶然误差的统计规律和可疑值的舍弃

偶然误差符合正态分布规律,即正、负误差具有对称性。所以,只要测量次数足够多,在消除了系统误差和过失误差的前提下,测量值的算术平均值趋近于真值 $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$ 。但是,一般测量次数不可能有无限多次,所以一般测量值的算术平均值也不等于真值。于是人们又常把测量值与算术平均值之差称为偏差,常与误差混用。如果以误差出现次数 n 对标准误差的数值 σ 作图,得一对称曲线(如图 1-2-1)。统计结果表明测量结果的偏差大于 3σ 的概率不大于 0.3%。因此根据小概率定理,凡误差大于 3σ 的点均可以作为过失误差剔除。严格地说,这是指测量次数 100 次以上时方可如此处理,粗略地用于 15 次以上的测量。对于 10~15 次时可用 2σ ,若测量次数再少,应酌情递减。

例如,相同条件下对某温度测量 15 次,结果见表 1-2-1。

表 1-2-1 相同条件下对某温度测量 15 次的实验结果

i	x_i	d_i	d_i^2
1	20.42	0.02	0.000 4
2	20.43	0.03	0.000 9
3	20.40	0.00	0.000 0
4	20.43	0.03	0.000 9
5	20.42	0.02	0.000 4
6	20.43	0.03	0.000 9
7	20.39	-0.01	0.000 1
8	20.30	-0.10	0.010 0
9	20.40	0.00	0.000 0
10	20.43	0.03	0.000 9
11	20.42	0.02	0.000 4
12	20.41	0.01	0.000 1
13	20.39	-0.01	0.000 1
14	20.39	-0.01	0.000 1
15	20.40	0.00	0.000 0
$\bar{x} = 20.40$			$\sum d_i^2 = 0.015 2$

由表中数据计算:

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 3 \times \sqrt{\frac{0.0152}{14}} = 3 \times 0.033 = 0.099$$

第八点的偏差为

$$|d_8| = |x_8 - \bar{x}| = |20.30 - 20.40| = 0.100 > 0.099$$

所以第八点应予剔除。剔除后, $\sum d_i^2 = 0.0052$, 则

$$3\sigma = 3 \times \sqrt{\frac{0.0152}{13}} = 3 \times 0.02 = 0.06$$

所剩 14 个点的偏差均不超过 0.06, 故不必再剔除。

四、间接测量结果的误差传递

测量分为直接测量和间接测量两种, 一切简单易得的量均可直接测量, 如用米尺量物体的长度, 用温度计测量体系的温度等。对于较复杂、不易直接测得的量, 可通过直接测定简单量, 而后按照一定的函数关系将它们计算出来。下面给出了误差传递的定量公式。通过间接测量结果误差的求算, 可以知道哪个直接测量值的误差对间接测量结果影响最大, 从而可以有针对性地提高测量仪器的精度, 获得好的结果。

(一) 间接测量结果误差的计算

一般而言, 设有函数 $u = F(x, y)$, 其中 x, y 为可以直接测量的量, 则

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

此为误差传递的基本公式。若 $\Delta u, \Delta x, \Delta y$ 为 u, x, y 的测量误差, 且设它们足够小, 可以代替 du, dx, dy , 则得到具体的简单函数及其误差的计算公式如表 1-2-2 所示。

表 1-2-2 几种简单函数关系间接测量结果的绝对误差和相对误差

函数关系	绝对误差	相对误差
$u = x + y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x + y} \right)$
$u = x - y$	$\pm (\Delta x + \Delta y)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x + \Delta y }{x - y} \right)$
$u = xy$	$\pm (x \Delta y + y \Delta x)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \left(\frac{y \Delta x + x \Delta y }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y} \right)$
$u = x^n$	$\pm (nx^{n-1}\Delta x)$	$\pm \left(n \frac{ \Delta x }{x} \right)$
$u = \ln x$	$\pm \left(\frac{\Delta x}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{ \Delta x }{x \ln x} \right)$

(二) 间接测量结果的标准偏差计算

若直接测量的实验数据为 x 和 y , 间接测量数据 u 的关系符合 $u = F(x, y)$, 则函数 u 的标准误差为

$$\sigma_u = \sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2}$$

部分函数的标准误差列入表 1-2-3。

表 1-2-3 几种函数关系间接测量结果的绝对标准偏差和相对标准偏差

函数关系	绝对偏差	相对偏差
$u = x \pm y$	$\pm \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$	$\pm \frac{1}{x \pm y} \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$
$u = xy$	$\pm \sqrt{y^2 \sigma_x^2 + x^2 \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = \frac{x}{y}$	$\pm \frac{1}{y} \sqrt{\sigma_x^2 + \frac{x^2}{y^2} \sigma_y^2}$	$\pm \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}}$
$u = x^n$	$\pm nx^{n-1} \sigma_x$	$\pm \frac{n}{x} \sigma_x$
$u = \ln x$	$\pm \frac{\sigma_x}{x}$	$\pm \frac{\sigma_x}{x \ln x}$

五、测量结果的有效数字

物理量的数值不仅能反映量的大小,数据的可靠程度,而且还能反映仪器的精密程度。当我们对一个测量的量进行记录时,所记数字的位数应与仪器的精密程度相符合,即所记数字的最后一位为仪器最小刻度以内的估计值,称为可疑值,其他几位为准确值。这个数字称为有效数字,它的位数不可随意增减。例如,普通 50 mL 的滴定管,最小刻度为 0.1 mL,则记录 26.55 是合理的;记录 26.5 和 26.556 都是错误的,因为它们分别缩小和夸大了仪器的精密程度。为了方便地表达有效数字位数,一般用科学记数法记录数字,即用一个带小数的个位数乘以 10 的相当幂次表示。例如,0.000567 可写为 5.67×10^{-4} ,有效数字为三位;10680 可写为 1.0680×10^4 ,有效数字是五位,如此等等。用以表达小数点位置的 0 不计入有效数字位数。

在间接测量中,必须通过一定公式用直接测量值进行运算,运算中对有效数字位数的取舍应遵循如下规则:

(1) 误差一般只取一位有效数字,最多两位。

(2) 有效数字的位数越多,数值的精确度越大,相对误差越小。任何一物理量的数值的有效数字在位数上都应与误差的有效数字的位数一致。

① 1.25 ± 0.01 m, 三位有效数字, 相对误差 0.8%。

② 1.2500 ± 0.0001 m, 五位有效数字, 相对误差 0.008%。

将 1.25 ± 0.01 m, 三位有效数字写成 1.251 ± 0.01 m 或 1.3 ± 0.01 m 都不正确。

(3) 若第一位的数值等于或大于 8, 则有效数字的总位数可多算一位。

如 9.23 虽然只有三位, 但在运算时, 可以看作四位。

(4) 运算中舍弃过多不定数字时, 应用“4 舍 6 入, 逢 5 尾留双”的法则。

例如: 把下列两个数值 9.435, 4.685 整化为三位数, 根据上述法则, 整化后的数值为 9.44 与 4.68。

(5) 在加减运算中, 各数值小数点后所取的位数以其中小数点后位数最少者为准。

例如: $56.38 + 17.889 + 21.6 = 56.4 + 17.9 + 21.6 = 95.9$

(6) 在乘除运算中, 各数保留的有效数字应以其中有效数字最少者为准。

例如: $1.436 \times 0.020568 / 85$ 其中 85 的有效数字最少, 由于首位是 8, 所以可以看成三位有效数字, 其余两个数值也应保留三位, 最后结果也只保留三位有效数字。

例如: $\frac{1.44 \times 0.0206}{85} = 3.49 \times 10^{-4}$ 。

(7) 在乘方或开方运算中, 结果可多保留一位。

(8) 对数运算时, 常用对数中的首数不是有效数字, 常用对数尾数的位数, 应与取对数前该物理量数值的有效数字位数相当。

例如:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 7.6 \times 10^{-4} \\ \text{pH} &= 3.12 \\ K &= 3.4 \times 10^9 \\ \lg K &= 9.35 \end{aligned}$$

(9) 计算公式中的常数 π, e , 阿伏伽德罗常数、普朗克常数等, 不受上述规则限制, 其位数按实际需要取舍。

六、实验数据处理与表达

物理化学实验通常是在一定条件下测定一种或多种物理量, 用计算、作图等方法获得所需结果。实验数据的处理和表达方法主要有如下三种: 列表法、作图法和数学方程式法。

(一) 列表法

将实验数据列成表格(表 1-2-4), 排列整齐, 使人一目了然并且简单易作, 不需特殊工具。实验数据经过计算、科学整理, 有利于分析和阐明某些实验结果的规律性, 实验结果可相互比较, 是数据处理中最简单的方法。列表时应注意以下几点:

(1) 表格要有序号和名称。

(2) 每行(或列)的开头一栏都要列出物理量的名称、单位, 并把二者表示为相除的形式。因为物理量的符号 A 本身是带有单位的, 除以它的单位 $[A]$, 即 $A/[A]$, 即等于表中的纯数字, 如 $T/K, p/\text{MPa}$ 等。

(3) 表格中的数据应用最简单的形式表示, 公共的乘方因子应写在开头一栏与物理量符号相乘的形式。

(4) 数字要排列整齐。小数点要对齐,按递增或递减顺序排列。数值为 0 记为 0,数值空缺记为横线。

(5) 表格中表达的数据顺序为由左到右,由自变量到因变量,但可以将原始数据和处理结果列在同一表中。

(6) 与表格结果密切相关的实验条件和未能说明的内容在表格下方以注的形式加以说明。必要时在表格下面列出算式,写出计算过程即数据的处理方法或数据的来源。

表 1-2-4 液体饱和蒸气压测定数据表

$t/^\circ\text{C}$	T/K	E/kPa	p/kPa	$10^3 \times (1/T)/\text{K}^{-1}$	$\lg(p/p^\ominus)$
19.95	293.10	95.67	4.73	3.412	0.674 9
24.90	298.05	94.64	5.76	3.355	0.760 4
29.80	302.95	92.50	7.90	3.301	0.897 6
34.60	307.75	89.97	10.43	3.249	1.018 3
39.27	312.42	86.95	13.45	3.201	1.128 7
43.87	317.02	82.75	17.65	3.154	1.246 7

(二) 作图法

作图法可更形象地表达出数据的规律和特点,如极大值、极小值、拐点等,还可进一步用其图解求积分、微分、外推、内插值等。

在物理化学实验中,作图法最重要的应用如下。

1. 表达变量间的相互关系

以自变量为横坐标,因变量为纵坐标,在坐标纸上标出数据点(x_i, y_i),按作图规则画出曲线,该曲线即表示出两个变量的对应定量关系。根据曲线可以求出所示范围内任意自变量所对应的因变量的数值。

2. 求极值和拐点

函数的极大值、极小值、转折点等在坐标图上表现得非常直观,可以直接求出。

3. 外推求值

当需要的数据不能或不易直接测定时,在适当的条件下,常用作图外推法求得。所谓外推法,就是根据变量间的函数关系,将实验数据描述的图形延伸至测量范围外,求得该函数的极限值。如:通过测定不同浓度的强电解质稀溶液的电导率(摩尔电导率),利用外推法可求强电解质稀溶液的无限稀释摩尔电导率。

4. 图解微分法

在图解微分法中,不必先求出函数关系的解析式,直接从图上求出各点函数的微商,这种方法称为图解微分法。图解微分法的关键是在所得的曲线上选取若干个,然后采用几何作图法作切线,而后求出切线的斜率值,即该点函数的微商值。

5. 图解积分法

设图形中的因变量是自变量的导数函数,则在不知道该导数函数解析表达式的情况下,亦能利用图形求出定积分值,即图解积分。

6. 求经验方程式

由作图入手,对测量结果作图,从图形形式变换成函数,使图形线性化,即得新函数 y 和新自变量 x 的线性关系: $y = mx + b$ 。

算出此直线的斜率 m 和截距 b 后,再换算回原来的函数和自变量,即得原函数的解析表达式。例如:根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$,反应速率常数 k 与活化能 E_a 的关系为指数关系。将该方程的两边均取对数使其直线化,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率和截距可分别求出活化能 E_a 及碰撞频率因子 A 的数值。

作图要遵守以下作图的基本要求。

①要用市售的正规坐标纸,并根据需要选用坐标纸种类:直角坐标纸、三角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸等。物理化学实验中一般用直角坐标纸,只有三组分相图使用三角坐标纸,也可运用计算机及一些应用软件(如 Microsoft Excel, Origin, MATLAB 等)在计算机上绘图处理数据。

②图要有序号和图名。如“图 $\times-\times \ln k \sim 1/T$ 图”等。

③在直角坐标中,一般以横轴代表自变量,纵轴代表因变量,在轴旁需注明变量的名称和单位(二者表示为相除的形式),10 的幂次以相乘的形式写在变量旁,并为异号。

④适当选择坐标比例,以表达出全部有效数字为准,即最小的毫米格内表示有效数字的最后一位,使图上读出的精密度与测量时的精密度一致。每厘米格代表 1,2,5 为宜,切忌 3,7,9。如果作直线,应正确选择比例,使直线呈 45° 角倾斜为好。作图法示例如图 1-2-3 所示。

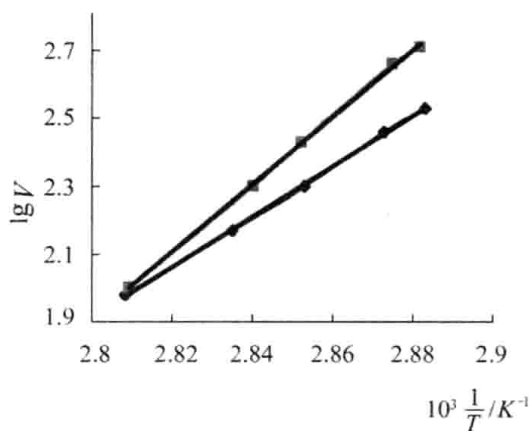


图 1-2-3 $\lg V \sim 1/T$ 图

⑤坐标原点不一定选在 0,应使所作直线与曲线均匀地分布于图面中。在两条坐标轴上每隔一定距离均匀地标上所代表的数值,而图中所描各点的具体坐标值不必标出。

⑥描点时,应用细铅笔将所描的点准确而清晰地标在其位置上,可用 $\circ$, Δ , $\square$, $\times$ 等符号表示,符号总面积表示了实验数据误差的大小,所以不应超过 1mm 格。同一图中表示不同曲线时,要用不同的符号描点,以示区别,必要时用适当文字说明。

⑦作曲线时,若为直线方程,应尽量多地通过所描的点,但不要强行通过每一个点。对于不能通过的点,应使其等量地分布于曲线两边,且两边各点到曲线的距离之平方和要尽可能相等。若不是直线,且对实验数据点已做回归的,描出的曲线应平滑均匀。否则,描出的曲线应为通过各实验点的折线,不应平滑。对作图过程中发现的个别远离曲线的

点,若没有根据判定 x 与 y 在这一区间有突变存在,则只能认为是来自过失误差。如果计算未发现错误,又不能重做实验来进行验证,则绘制曲线时只好不照顾这一点。如果重做实验仍得到同一结果,应引起重视,并在这一区间重复进行较仔细的测量。通常在曲线的极值和转折处应多取一些点,才能保证曲线所表示的规律的可靠性。

⑧对于作图所依据的条件等应作适当说明或标注。若数据取自文献手册,应注明来源、作者及日期。

⑨采用计算机绘图时要注意坐标轴的单位、坐标数值最大值和最小值的设置要合理,特别要注意正确保留有效数字位数。

(三) 数学方程式法

将一组实验数据用数学方程式表达出来是最为精练的一种方法。它不但方式简单而且便于进一步求解,如积分、微分、内插等。用数学方程式处理实验数据可能存在两个方面的问题:其一是要选择一适当的函数关系;其二是要确定函数关系中的各参数的最佳值。在许多场合,其函数关系事先已知道。例如:实验研究纯液体的蒸气压与温度的关系时,就有已知的克劳修斯—克拉佩龙(Clausius—Clapeyron)方程可予以应用。

但是,更多的时候实验者不了解数据内在的函数关系,则第一步通常是根据数据作图,画出平滑曲线,根据实验者的经验和判断,基本上能够猜测出某一合适的函数关系式。当然,有些特殊情况下的偏差究竟是由于函数关系不当,还是由于数据呈无规则分布而造成的,还必须运用常识来判断。如果数据非常分散,试图拟合一个方程是毫无意义的。

一般来说,平滑曲线上的极大、极小和拐点的数目越多,所需要的参数变量也就越多。曲线拟合的工作就越麻烦。把数据拟合成直线方程往往要比拟合成其他函数关系来得简单容易。首先要找出变量之间的函数关系,然后将其线性化,进一步求出直线方程的系数斜率 m 和截距 b 即可写出方程式。表 1-2-5a 是一些比较重要的函数关系式及其对应的线性关系,表 1-2-5b 是实例,也可将变量之间的关系直接写成多项式,通过计算机曲线拟合求出方程中的系数。

求直线方程系数一般有三种方法。

1. 图解法

将实验数据在直角坐标纸上作图,得一直线,此直线在 y 轴上的截距即为 b 值(横坐标原点为零时);直线与轴夹角的正切值即为斜率 m 。或在直线上选取两点(此两点应远离)

离) (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) , 则 $m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$, $b = \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_2 - x_1}$ 。

2. 平均法

若将测得的 n 组数据分别代入直线方程式,则得 n 个直线方程:

$$y_1 = mx_1 + b, y_2 = mx_2 + b, y_n = mx_n + b$$

将这些方程分成两组,分别将各组的 x, y 值累加起来,得到两个方程:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^K y_i = m \sum_{i=1}^K x_i + kb \\ \sum_{i=k+1}^n y_i = m \sum_{i=k+1}^n x_i + (n-k)b \end{cases}$$

解此联立方程组,可得 m, b 值。

表 1-2-5a 常见函数关系(方程)的线性式

函数关系(方程)	线性式	线性式坐标轴($y \sim x$)	斜率	截距
$y = ae^{bx}$	$\ln y = \ln a + bx$	$\ln y \sim x$	b	$\ln a$
$y = ab^x$	$\ln y = \ln a + x \ln b$ (或 $\lg y = \lg a + x \lg b$)	$\ln y \sim x$ (或 $\lg y \sim x$)	$\ln b$ 或 $\lg b$	$\ln a$ 或 $\lg a$
$y = ax^b$	$\ln y = \ln a + b \ln x$ (或 $\lg y = \lg a + b \lg x$)	$\ln y \sim \ln x$ (或 $\lg y \sim \lg x$)	b	$\ln a$ 或 $\lg a$
$y = a + bx^2$	-	$y \sim x^2$	b	a
$y = a \lg x + b$	-	$y \sim \lg x$	a	b
$y = \frac{a}{b+x}$	$\frac{1}{y} = \frac{b}{a} + \frac{x}{a}$	$\frac{1}{y} \sim x$	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$
$y = \frac{ax}{1+bx}$	$\frac{1}{x} = \frac{a}{y} - b$	$\frac{1}{x} \sim \frac{1}{y}$	a	$-b$
	$\frac{1}{y} = \frac{1}{ax} + \frac{b}{a}$	$\frac{1}{y} \sim \frac{1}{x}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{b}{a}$

表 1-2-5b 常见函数关系(方程)的线性式(实例)

函数关系(方程)	线性式	线性式坐标轴($y \sim x$)	斜率	截距
$k = Ae^{-E_a/RT}$ (活化能测定实验)	$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$	$\ln k \sim \frac{1}{T}$	$-\frac{E_a}{R}$	$\ln A$
$\Gamma = kc^n$ (固液吸附实验)	$\ln \Gamma = \ln k + n \ln c$	$\ln \Gamma \sim \ln c$	n	$\ln k$
$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty bc}{1+bc}$ (固液吸附实验)	$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_\infty} + \frac{c}{\Gamma_\infty}$	$\frac{c}{\Gamma} \sim c$	$\frac{1}{\Gamma_\infty}$	$\frac{1}{b\Gamma_\infty}$

3. 最小二乘法

这是最为精确的一种方法,它的根据是使误差平方和为最小。对于直线方程,令

$\Delta = \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i)^2$ 为最小。根据函数极值条件,应有

$$\frac{\partial \Delta}{\partial m} = 0, \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 0$$

于是得方程

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n x_i (b + mx_i - y_i) = 0 \\ \frac{\partial \Delta}{\partial m} = 2 \sum_{i=1}^n (b + mx_i - y_i) = 0 \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} nb + m \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \\ b \sum_{i=1}^n x_i + m \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0 \end{cases}$$

解此联立方程得:

$$m = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad b = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

此过程即为线性拟合或称线性回归,由此得出的 y 值称为最佳值。

最小二乘法是假设自变量 x 无误差或 x 的误差比 y 的小得多,可以忽略不计。与线

性回归所得数值比较, y_i 的误差 $\sigma_{y_i} = \sqrt{\frac{\sum (mx_i + b - y_i)^2}{n - 2}}$, σ_{y_i} 越小,回归直线的精度越高,该回归直线的斜率和截距的误差分别为

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{n\sigma_{y_i}^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{n\sigma_{y_i}^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

如果 y 没有误差或 y 的误差比 x 的误差小很多时,则回归直线方程的形式应该变为

$$x = m'y + b'$$

则 $\sigma_{m'}$, $\sigma_{b'}$ 的误差表达式也相应变化。

相关系数 R 的概念出自于误差的合成,用以表达两变量之间的线性相关程度,其表达式为

$$R = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\left(\sum x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum x_i)^2\right)\left(\sum y_i^2 - \frac{1}{n}(\sum y_i)^2\right)}}$$

式中 R 的取值应为 $-1 \leq R \leq +1$ 。当两变量线性相关时 R 等于 ± 1 ; 两变量各自独立,毫无关系时 $R=0$; 其他情况下均处于 $+1$ 和 -1 之间。

除上述最基本的物理化学实验数据处理方法外,还可以采用计算机对实验数据进行列表、绘图、回归计算等综合处理。

七、应用 Microsoft Excel 软件处理物理化学实验数据

利用计算机处理化学实验数据是计算机在化学中应用的重要方面。在众多的应用软件中(如 Microsoft Excel, Origin, MATLAB 等), Microsoft Excel 应用广泛,通用性强,易于学习和掌握,功能强大,又集文字、数值计算、图表和图形以及其他多媒体对象为一体,在物理化学实验数据处理中,可使数据处理变得简单、快捷,不用编程即可完成绝大部分的数据处理工作,与人工绘图、计算相比效率高,结果更准确、可靠。以下是以分光光度法中工作曲线的一组实验数据为例,说明用 Microsoft Excel 创建图表和进行一元线性拟合得到公式、相关系数 R 平方值的步骤。

(1) 启动 Excel,在工作表中输入数据。通常将实验所得的原始数据按列的方式输

入,并把自变量值的一列放在因变量的左侧。例如,在 A 列中输入浓度($c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),在 B 列中输入吸光度(A) (见图 1-2-4)。也可以利用 Excel 公式与函数功能计算出自变量和因变量的值。

	A	B
1	$c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	A
2	1.00	0.114
3	2.00	0.212
4	3.00	0.335
5	4.00	0.434
6	6.00	0.670
7	8.00	0.868

图 1-2-4 在工作表中输入的数据

(2) 选定自变量和因变量值所在的单元格区域。在本例中应选 A1:B7。

(3) 创建 XY 图表。① 单击工具栏上的“图表向导”按钮,或者单击“插入”菜单中的“图表”命令,弹出“图表向导”。在“图表向导- 4 步骤之 1-图表类型”中,选“标准类型”选项卡,在“图表类型”列表中选择“XY 散点图”,再在“子图表类型”中选定“散点图”。② 单击“下一步”按钮,弹出“图表向导- 4 步骤之 2-图表源数据”,在本例中,Excel 会根据步骤(2)中已选定的数据,自动将“数据区域”和“系列”两个选项卡中的选项设置好。③ 单击“下一步”,弹出“图表向导- 4 步骤之 3-图表选项”。首先选择“标题”选项卡,在“图表标题”文本框中输入“图 6 工作曲线”;在“数值(X)轴”框中输入“ $c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ”(此时有的符号如“ $\cdot$ ”不好输入,无法设置上下标、斜体等格式);在“数值(Y)轴”框中输入“A”。单击“坐标轴”选项卡,取默认设置。单击“网格线”选项卡,这里去掉“数值(Y)轴”的“主要网格线”的勾选(根据需要选择网格线)。单击“图例”选项卡,取消“显示图例”。在“数据标志”选项卡中,选择无数据标志。④ 单击“下一步”,弹出“图表向导- 4 步骤之 4-图表位置”,采用默认设置,将图表作为其中的对象插入当前工作表,单击“完成”,即可得到散点图。

(4) 添加趋势线,显示拟合公式、相关系数平方值。先在图表区单击左键,从菜单的“图表”中选择“添加趋势线”,并弹出“添加趋势线”对话框,在“类型”选项卡的“趋势预测/回归分析类型”中单击所需的回归趋势线类型为“线性”,即在本例中选取的趋势线是直线。单击“选项”选项卡,可输入自定义的趋势线的名称;再分别单击选定“显示公式”和“显示 R 平方值”两个选项,这里不选其他选项。单击“确定”,即完成了作图并得到直线方程式和相关系数 R 平方值。

(5) 图表的格式化、规范化和美化。多数操作可通过双击相应的区域,在弹出的对话框中进行格式设置。比较重要的是坐标轴格式的修改和设置。而对坐标轴的标题和图表标题的文本内容的修改,可单击相应的区域,然后对其编辑、修改或格式化。图表区、绘图区的大小和位置可通过在相应的空白区域单击,出现 8 个黑色选择方柄,用鼠标拖曳方柄即可进行调整。另外,若从“图表”工具栏(或框)中选择有关的项目会更方便地选定项目,如本例中选定“系列 A”“A 趋势线 1”“A 趋势线 1 方程式”等。修改后的图见图 1-2-5。显示出的趋势线方程式中的斜率和截距可用于相关的计算,相关系数 R 平方值可用于说明因变量与自变量之间的相关性。

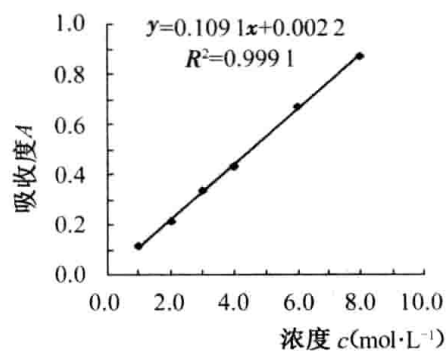


图 1-2-5 工作曲线

另外,对于数值微分可先用 Excel 进行多项式等拟合(相关系数应大于相应的临界值),将得到的方程进行求导计算可得到微分值。一些 Excel 不能实现的绘图、数据计算、处理或分析等工作,可使用功能更强大的科技绘图及数据处理软件 Origin 来完成。

第三章 物理化学实验技术

一、温度的测量与控制

热量的测量一般是通过温度的测量来实现的。为了表示物质的冷热程度和比较物质间的冷热差别,也常用“温度”这一物理量来量度。温度是表述宏观物质体系状态的一个基本参量,同时也反映了物质内部大量分子和原子平均动能的大小。由热力学第二定律可知,不同温度的物体相接触,必然有能量以热能的形式由高温物体传至低温物体。由热力学第零定律知,有 A, B, C 三个物体,若 A 与 B 达成热平衡, B 与 C 达成热平衡,则必有 A 与 C 也达成热平衡。两个物体处于热平衡时,其温度相同,这是温度测量的基础。当温度计与被测体系之间真正达到热平衡时,与温度有关的物理量才能用以表征体系的温度。必须指出,温度的量值与温标的选定有关。要用某一物质的某种特性作为确定温标的基准点(或称参考点),基准点确定后还需要确定基准点间的分度,然后用外推或内插方法求得其他的温度。

(一) 温标

温标可以说是温度量值的表示方法。确立一种温标应包括:选择测温仪器、确定固定点以及对分度方法加以规定。下面介绍三种最常用的温标。

1. 热力学温标

热力学温标亦称开尔文(Kelvin)温标,它是理想的科学温标。由于它建立在纯理论上,所以需要寻找一个可以实用的温标来实现。理想气体在定容下的压力或定压下的体积与热力学温度成严格的线性函数关系,因此选定气体温度计来测定热力学温度。氢、氦、氮等气体,在温度较高、压强不太大的情况下,其状态接近于理想气体。所以,这种气体温度计的读数可以校正成热力学温度。原则上说,其他温度计都可以用气体温度计来标定,使温度计的校正读数与热力学温标相一致。

热力学温标用单一固定点定义。1948 年第九次国际计量大会决定,定义水的三相点的热力学温度为 273.16 度,水的三相点到绝对零度之间的 $1/273.16$ 为热力学温标的 1 度。热力学温度的符号为 T , 单位符号为 K。水的三相点即以 273.16 K 表示。

2. 国际实用温标

由于气体温度计的装置十分复杂,使用不便。为了更好地统一国际温度的量值,现在采用《1968 年国际实用温标(IPTS-68)1975 年修订版》。1976 年又将测温范围扩展到 0.519 K,用 EPT-76 表示。

国际实用温标是以一些可复现的平衡态(定义固定点)的指定值以及在这些温度点上分度的标准仪器作为基础的。

(1) 固定点。温度计只能通过测温物质的某些物理特性来显示温度的相对变化,其绝对值还要用其他方法予以标定。通常以一定条件下某些高纯物质的相变温度作为温标

的定义固定点。此外还规定了一些参考点,通常称为第二参考点。目前,我国贯彻的是1990年第十八届国际计量大会通过的1990年国际实用温标,即ITS-90。它选取了氧三相点、水三相点、锌凝固点、金凝固点等14个定义固定点。有关数据请参考有关文献。

(2) 温度计。国际实用温标规定,从低温到高温划分为4个温区,在各温区分别选用一个高度稳定的标准温度计来度量各固定点之间的温度值。这4个温度区及相应的标准温度计见表1-3-1所示。为贯彻国际实用温标,测温仪器分为三级:基准温度计、标准温度计与一般测温仪(或测温记录仪表)。

表 1-3-1 不同温度区间及相应的标准温度计

温度范围		标准温度计
T/K	$t/^{\circ}\text{C}$	
13.81~273.15	-259.34~0	
273.15~903.89	0~630.74	铂电阻温度计
903.89~1 337.58	630.74~1 064.43	铂铑(10%)-铂热电偶
>1 377.58	>1 064.43	光学高温计

(3) 分度法。由于标准温度计的特性变化与温度的变化并非呈简单的线性关系,因此在固定点之间的温度值采用一些比较严格的内插公式求得,力求与热力学温标相一致。

3. 摄氏温标

摄氏温标使用较早,应用方便。它以水银—玻璃温度计来测定水的相变点,规定在标准压力 $p^{\ominus}$ 下,水的凝固点为0度,沸点为100度,在这两点之间划分为100等份。每等份代表1度,以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。摄氏温度的符号为 t 。

按照热力学温标,水三相点的热力学温度为273.16 K,水的凝固点比其三相点低0.01 K,即为273.15 K,为使水的沸点和凝固点之差仍保持100度,热力学温标与摄氏温标之间就只相差一个常数。因此,以热力学温标对摄氏温标重新定义,即有

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$$

根据这个定义,273.15为摄氏温标0度的热力学温度值。开尔文温度与摄氏温度的分度值相同,因此温度差可用开尔文温度表示也可用摄氏温度表示。

4. 华氏温标

华氏温标是以水的冰点为32 $^{\circ}\text{F}$,沸点为212 $^{\circ}\text{F}$ 为两个定点,定点间等分180份,每等份为1 $^{\circ}\text{F}$ 来确定的。

摄氏温标($^{\circ}\text{C}$)通常用符号 t 代表、华氏温标($^{\circ}\text{F}$)通常用符号 F 代表、热力学温标(K)通常用符号 T 代表,三者之间相互关系表示为

$$t/^{\circ}\text{C} = (F - 32) \times \frac{5}{9} / ^{\circ}\text{F} = (T - 273.15) / \text{K}$$

(二) 温度计

在实际工作中,利用某些物质对温度敏感,且能高度重现的物理性质做出实用温度计。像利用体积改变而设计的水银—玻璃温度计或其他液体温度计;利用电阻改变的电

阻温度计;利用热电势差异的热电偶温度计;利用光强改变的光学高温计等。可以用于测量温度的物质都具有某些与温度密切相关而且又能严格重现的物理性质,如体积、长度、压力、电阻、温差电势、频率以及辐射波等。利用这些特性可以设计并制成各类测温仪器——温度计。

1. 温度计的分类

温度计的种类很多,通常可分为接触式和非接触式两大类。如按用途分,可分为温度测量和温差测量两类。

接触式温度计是基于热平衡原理设计的。利用物质的体积、电阻、热电势等物理性质与温度之间的函数关系制成的温度计都属于这一类。测温时需将温度计触及被测体系,使其与体系处于热平衡状态,两者的温度相等。这样由测温物质的特定物理参数就可换算出体系的温度值,也可将物理参数值直接转换成温度值显示出来。常用的水银温度计就是根据水银的体积与温度的对应关系,直接在玻璃管壁上刻以温度值来实现测温的。铂电阻温度计和常见的热电偶温度计则分别利用其电阻和温差电势来指示温度。利用电磁辐射的波长分布或强度变化与温度间的函数关系制成的高温计是非接触式的。全辐射光学高温计、灯丝高温计和红外光电温度计都属于非接触式的。

在精密的热效应测量中,都使用精度较高的接触式温度计。表 1-3-2 按设计原理及制作材料不同分别介绍了一些常用的温度计。

表 1-3-2 常用温度计的特点及应用范围

类型	温度计	使用范围/℃	分辨率/℃	特点	使用要求	共性特点
液体—玻璃 温度计	水银	-30~+360	$\geq 10^{-2}$	准确度稍差	恒温、 恒压	简单、价廉,响应慢,误差来源 较多,易损坏
	水银(充气)	-30~+600	$\geq 10^{-1}$			
	酒精	-110~+50	10^{-1}	线性较差		
	戊烷	-190~+20	10^{-1}	专作温差测量		
	贝克曼	(量程 5)	10^{-3}			
热电偶 温度计*	铜—考铜	-250~+300	10^{-2}	价格高,热电势 较小,不能在 还原性气氛 中使用	毫伏计或电 桥,冷端温度	分辨率大于 10^{-3}° ,体积小, 操作简单;测量误差较小;制 作再现性较差,接点及材料的 非均一性可引起额外电位,热 电势较大;材质易氧化,需常 标定可在 1300℃ 短时间使用
	镍铬—镍硅	-200~+1100				
	铂铑—铂	-100~+500				
	半导体	-200~+500	10^{-4}°	可在 1700℃ 短时间使用		

续表 1-3-2

类型	温度计	使用范围/℃	分辨率/℃	特点	使用要求	共性特点
电阻温度计*	铂	-260~+1100		灵敏,准确; 成本高	稳定电源 电势测量	响应快
	半导体	-273~+300		小,轻,响应值大;非线性,稳定性差,需常标定,适于温差测量		
石英频率温度计*		-78~+240	10^{-2}	两个探头,可作温差测量用,温差分辨率可达 10^{-4} K		
气体温度计	He	-269~0			恒容或恒压气压计或膨胀仪	分辨率 10^{-2} ,线性好;体积大,响应慢,使用不方便,通过精确计算,可作为重现热力学温标的基准温度计
	H ₂	0~+110				
	N ₂	+110~+1550				
蒸气压温度计		-272~-173	10^{-2}		气压计	灵敏,简便; 量程很小
辐射高温计	灯丝式	>700~2000	10^2	对被测对象的辐射系数要校核		非接触,不干扰被测体系;与被测物体表面辐射情况有关,需标定
	全辐射式*	>700~2000				
	光电式*	150~1600				

注:*表示电量输出。

**表示热电堆最佳分辨率可达 10^{-7} ℃。

下面将对其中部分温度计作较详细讨论。

2. 液体温度计

液体—玻璃温度计就是通常所称的液体温度计。它是以液体作为测温物质,由于玻璃的膨胀系数很小,而毛细管又是均匀的,故测温液体的体积变化可用长度改变量表示,在毛细管上直接标出温度值来。液体温度计要达到热平衡需较长时间。特别是在体系降温的测量中常会发生滞后现象,但其构造简单,读数方便,价格较低,所以,迄今仍是使用最为普遍的一个大类,如:水银温度计、酒精温度计等。液体—玻璃温度计分为“全浸式”和“局部浸入式”温度计,实验室使用最多的是前一类。

(1) 水银—玻璃温度计。以液体汞(俗称水银)作为测温物质的液体温度计称为水银温度计。水银的体积膨胀系数在相当大的温度范围内变化很小,因此,在众多液体温度计中,以水银温度计的使用最为广泛。如按刻度和量程范围不同,还可将水银温度计分为下列几种。

①常用的刻线以 1℃ 为间隔,量程范围有 0~100℃, 0~250℃, 0~360℃ 等。

②由多支温差计配套而成,刻度以 0.1℃ 为间隔,每一支量程为 50℃ 或更小些,交叉

组成量程范围为 $-10\sim+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $-10\sim+400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等。

③作为量热计或精密控温设备的测温附件,有刻度间隔 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的精密温度计。这种温度计的量程只有 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$,通常只适于室温下使用。

④高温水银温度计,用特硬玻璃做管壁,其中充以氮或氩,最高可测至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。如以石英制成的,则可测至 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2)水银温度计的校正。大部分水银温度计为“全浸式”的,使用时应将其完全置于被测体系中,使两者完全达到热平衡。但实际使用中往往做不到这一点,所以在较精密的测量中需作校正。除此之外,还有其他因素也会影响到测量的可靠性,同样需校正。通常引起误差的主要原因和校正方法有:

①零点校正。由于水银温度计下端玻璃球的体积可能会有所改变,导致温度读数与真实值不符,因此必须校正零点。在这种情况下,可以把温度计与标准温度计进行比较,也可以用纯物质的相变点标定校正。冰水体系是最常使用的一种。

②露茎校正。全浸式水银温度计如有部分在被测体系之外,则因温度差异必然引起误差,这时就必须作露茎校正。露茎校正的方法如图1-3-1所示。校正值按下式计算:

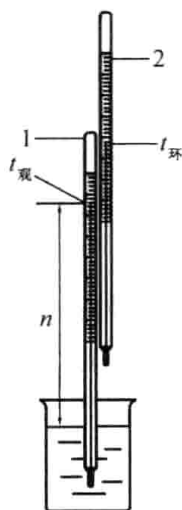


图 1-3-1 温度计露茎校正

1.测量温度计;2.辅助温度计

$$\Delta t_{\text{露}} = kn(t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$$

式中: k ——水银对玻璃的相对膨胀系数,其值为 $1.6\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$;

n ——露出于被测体系之外的水银柱长度,以温度差值表示, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{\text{观}}$ ——测量温度计上的读数, $^{\circ}\text{C}$;

$t_{\text{环}}$ ——环境温度,可用一支辅助温度计读出,这支温度计的水银球应置于测温温度计露茎高度的中部, $^{\circ}\text{C}$ 。

③其他因素的校正。使用精密温度计时,读数前须轻轻敲击水银面附近的玻璃壁以防止水银的黏附。其次,应等温度计和被测体系真正建立热平衡,水银柱面不再变动方能读数。至于变温体系的温度测量往往会造成滞后误差,也应予以校正。其计算较为复杂,可参阅温度测量方面的专著。此外,还应避免太阳光线、热源和高频场等辐射能的干扰。

(3)其他液体温度计。水银温度计测量下限为 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$,更低的温度必须用其他办法测量。

最简单的办法就是将水银温度计中的水银改用凝固点更低的液体,而其他结构不变。常用的液体有 8.5% 铟汞齐(可测至 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)、甲苯(可测至 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$)和戊烷(可测至 $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$)及普通酒精温度计等。酒精温度计在各温度范围内体积膨胀线性不好,准确度较差。

3. 热电偶温度计

热电偶测温容易实现远距离测量与传输、自动记录和自动控制,因而在科学实验和工业生产中得到了广泛的应用,也是物理化学实验最常用的测温元件。

(1) 热电偶原理。将两种金属导线构成一闭合回路,如果两个接点的温度不同,就会产生热电势。如在回路中串接一个毫伏表,则可粗略显示该温差电势的量值(图 1-3-2)。这一对金属导线的组合就称为热电偶温度计,简称热电偶。

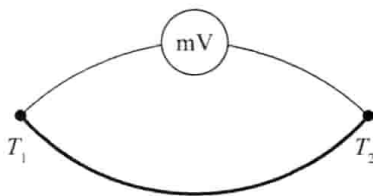


图 1-3-2 热电偶测温示

实验表明,温差电势 E 与两个接点的温度差 ΔT 之间存在函数关系。如其中一个接点的温度恒定不变,则温差电势只与另一个接点的温度有关: $E = f(T)$ 。通常将其一端置于标准压力 $p^{\ominus}$ 下的冰水共存体系中,那么,由温差电势就可直接测出另一端的摄氏温度值。在要求不高的测量中,可用锰铜丝制成冷端补偿电阻。

(2) 特点。

① 灵敏度高。常用的镍铬—镍硅热电偶的热电系数达 $40\mu\text{V} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, 镍铬—考铜的热电系数更高达 $70\mu\text{V} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。用精密的电位差计测量,通常均可达到 0.01°C 的精度。若将热电偶串联组成热电堆(图 1-3-3),则其温差电势是单对热电偶电势的加和,灵敏度可达 10^{-4}°C 。

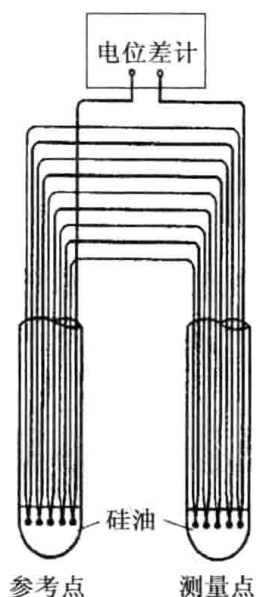


图 1-3-3 热电偶串联应用

② 重现性好。热电偶制作条件的不同会引起温差电势的差异。但一支热电偶制作完成后,经过精密的热处理,其温差电势—温度函数关系的重现性极好,由固定点标定后,可使用较长时间。

③ 量程宽。热电偶的量程与制作材料有关。由有些材料制成的热电偶的测温值在 1 000℃ 以上。

④ 非电量变换。温度的自动记录、处理和控制在现代科学实验和工业生产中是非常重要的。这首先要将温度这个非电参量变换为电参量,热电偶就是一种比较理想的温度—电量变换器。由其制作的热电偶温度传感器与高阻抗的数字电压表或电脑控制数显温度测量仪表配合可实现温度测量与控制。

(3) 种类。热电偶的种类繁多,各有其优缺点。表 1-3-3 列出几种国产热电偶的主要技术指标。

表 1-3-3 几种常见的热电偶

材料	分度号	测温范围/℃	可短时间使用温度/℃
铜—康铜*	T	-100~200	600
镍铬—考铜*	EA-2	0~600	800
镍铬—镍硅	EU-2	400~1 000	1 300
铂铑 10—铂	LB-3	800~1 300	1 600

注: * 康铜为含有 60%Cu 与 40%Ni 的合金;考铜为含有 56%Cu 与 44%Ni 的合金。

除此之外,在柔性不锈钢管内装有 $\Phi \leq 0.5\text{mm}$ 的热电偶丝,用熔融氧化镁绝缘制成各种铠装热电偶。其外径可细到 $\Phi = 1\text{mm}$ 。长度可按需要自行截取(剥去铠装使热偶丝露出,绞合后焊接即可)。

(4) 测量。热电偶的测量精度受测量温差电势的仪表所制约。直流毫伏表是一种最简便的测温二次仪表,可将表盘刻度直接标成温度读数。该方法精度较差,通常为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 左右。使用时整个测量回路中总的电阻值应保持不变。最好是对每支热电偶及其所匹配的毫伏表作校正。

数字电压表量程选择范围为 3~6 个数量级。它可以自动采样,并能将电压数据的模量值变换为二进位值输出。数据可输入计算机,便于与其他测试数据综合处理或反馈给控制操作系统。数字电压表的测试精度虽然很高,但它的绝对测量值需作标定。温差电势的经典测量方式是使用电位差计以补偿法测量其绝对值。

(5) 标定和校正。热电偶的温差电势 E 与温度值 T 之间关系的标定,一般不是用内插公式进行计算,而是采用实验方法以列表或工作曲线形式表示。标定时通常以水的冰点作为参考温度,再根据所需工作范围选择某些固定点进行标定。测量时应确保热电偶两端处于各自的热平衡状态。标定后的热电偶通称为标准热电偶。工作热电偶常以标准热电偶校正,通常是将它和标准热电偶一起放在某一恒温介质中,逐步改变恒温介质的温度,在热平衡状态下测量一系列温度下的温差电势,做成工作曲线。商品型热电偶制作工艺统一,在精度要求不很高的情况下可以由温差电势—温度换算表查出。有些较好的热电偶还附有该热电偶的校正数据。

4. 金属电阻温度计

利用测温材料的电阻随温度变化的特性制成的温度计称为电阻温度计。它们与热电偶一样可用于温度的电量转换。在各种纯金属中,铂、铜和镍是制造电阻温度计最合适的材料。其中,铂的熔点高,易于提纯,在氧化性介质中很稳定,热容极小,对温度变化响应极快,而且有良好的重现性,所以,将铂电阻温度计定为 $13.81 \sim 903.89\text{K}$ ($-259.34 \sim 630.74\text{ }^{\circ}\text{C}$) 温度范围内,这是体现国际实用温标的标准温度计。常见铂电阻感温元件结构如图 1-3-4 所示。



图 1-3-4 铂电阻感温元件示意图

电阻温度计在低温和中温区的测温性能优于热电偶。国产的实用铂电阻温度计通常有两种规格,其主要技术指标见表 1-3-4。

表 1-3-4 电阻温度计的主要技术数据

热电阻种类	型号/分度号	0 $^{\circ}\text{C}$ 时电阻值 R_0/Ω 及其允许误差	100 $^{\circ}\text{C}$ 时的电阻值与 0 $^{\circ}\text{C}$ 时的电阻值之比 R_{100}/R_0 及其允许误差	长期使用温度/ $^{\circ}\text{C}$
铂热电阻	WZB/BA ₁ (Pt-46)	46 ± 0.046	1.391 ± 0.001	$-200 \sim 500$
	WZB/BA ₂ (Pt-100)	100 ± 0.1		
铜热电阻	WZG/G	53 ± 0.053	1.425 ± 0.002	$-50 \sim 150$

由于铂电阻的阻值变化每摄氏度大约只有 0.4%,因此应使用高精度的测量仪表。测量回路内电阻、接点的寄生温差电动势以及测量电流引起铂电阻的焦耳热等问题都应尽可能消除。电阻温度计的标定方法与热电偶相同。

5. 其他测温温度计

(1) 石英频率温度计。利用石英晶体的共振频率作为频率标准时,通常要选择其温度系数最小的切割晶面。而石英温度计是利用共振频率与温度关系最大的晶面制成测温元件,以振荡器测量晶体的共振频率。这种晶体振动频率与温度近似于线性函数关系,可用于测定 $-80 \sim +250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度,其测量精度可达到 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。有的产品可在 $-20 \sim +120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内调节,测温量程为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,这时测量准确度可达 $0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 蒸气压低温温度计。液体的蒸气压是温度的函数。图 1-3-5 为低温下七种液体的饱和蒸气压与温度的关系曲线。如以蒸气压测量来计算温度,其精度很高。图 1-3-6 就是根据这一原理设计的氧气压力温度计。它常被用于测定液氮的温度,因而也就可以算出液氮的饱和蒸气压。蒸气压低温温度计体积较大,达到热平衡需时较长,其主要缺点是每种工作物质都只能测量略低于其正常沸点的一个较小量程。

(3) 光学高温计(或称辐射式温度计)。光学高温计可利用光辐射对较高温度的被测物体进行测量,测温上限为 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$,但误差一般较大,因为在热化学测量中使用不多。

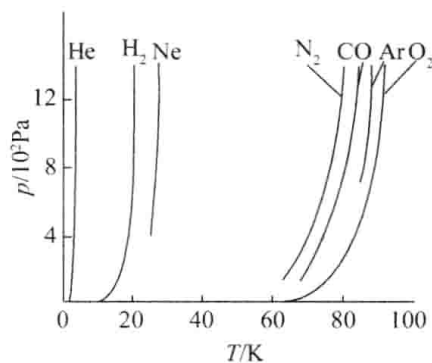


图 1-3-5 液体的饱和蒸气压与温度的关系曲线

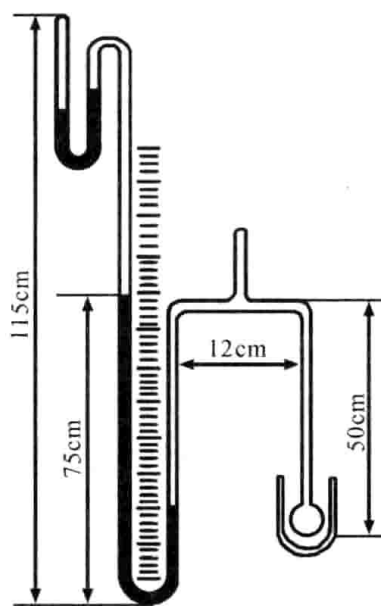


图 1-3-6 氧压温度计示意图

6. 温差测量温度计

对于一个热效应,体系温度差的精确测量往往比准确测定体系温度本身更加重要。这里介绍几种常用的温差测量温度计。

(1) 贝克曼 (Beckmann) 温度计。刻度 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$, 量程仅为 $5\sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 但其使用温度可根据需要在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim +120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内调节。在早期的实验中应用得较多, 但现在已逐渐被数字式温差测量仪所替代。

(2) 石英频率温差计。前述石英频率温度计, 如用两个探头就可测量温差。在外界温度变化不大时, 以精度较高的振荡器作为标准, 其分辨率可达 $10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 半导体热敏电阻温度计。半导体材料的电阻具有很大的温度系数, 其电阻值随温度上升而呈指数下降。常用的半导体材料有金属氧化物、锗、碳等。一块重 0.2 mg , 体积不过 0.03 mm^3 的半导体就可以构成一个热敏元件, 而且其温度响应可以快到 0.1 s 。这些特性对于小型监测仪器的设计来说是很有意义的。

半导体热敏电阻的最大缺点是产品技术数据难以控制,而且每个电阻的阻值因老化还会逐渐有所改变,需要经常标定。另外,热敏电阻大都不适于在较高温度下使用,在实际测量中,与金属电阻温度计一样可用于温度的电量转换,有着同样的误差来源,在使用精密电位差计或电桥进行测量时,分辨率为 $10^{-5} \sim 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ 。经标定后,很适用于温差测量。

(4) 数字式精密温差测量仪。近年来随着数字电子技术的发展,可以完全替代贝克曼(Beckmann)温度计的数字式精密温差测量仪产生了,它主要用于精密的温差测量,特点是灵敏度高、操作方便、数据直观、无污染。商品数字式精密温差测量仪有多种型号,可根据具体实验条件和要求来选择。

(三) 温度的控制

温度对物理化学的各种参量和化学反应有着极其显著的影响,因此许多实验工作是在某一指定温度下,或是在一定的升(降)温速率下进行的。在物理化学实验中,控温范围可分为高温($>250^{\circ}\text{C}$)、常温(室温 $\sim 250^{\circ}\text{C}$)和低温(室温 $\sim -55^{\circ}\text{C}$),控温的基本原理是相同的,差别仅在于合理地选择工作介质和控制元器件而已。从控温要求来看,有恒温控制和程序升、降温控制两种。

1. 常温控制

在常温区域欲控制被研究体系的某一温度,通常采取两种办法:一种是利用物质的相变点温度来实现,如液氮(-195.9°C)、冰—水(0°C)、干冰—丙酮(-78.5°C)、沸点水(100°C)、沸点萘(218.0°C)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (32.38°C)等。这些物质处于相平衡时,温度恒定而构成一个恒温介质浴,将需要恒温的测定对象置于该介质浴中,就可以获得一个高度稳定的恒温条件。显然,这些恒温介质浴的优点是操作简便、价廉和有高稳定度,缺点是恒温温度不能随意调节,因此限制了其使用范围。另一种是利用电子调节系统,对加热器或制冷器的各种状态进行自动调节,使被控对象处于设定的温度之下。

恒温水浴装置是物理化学实验中最常用的一种控温装置。它通过电子继电器(电子温度控制器)对加热器自动调节来实现恒温。当恒温水浴装置因热量向外扩散等原因使体系温度低于设定值时,继电器或电子温度控制器迫使加热器工作,直至体系再次达到设定温度时又自动停止加热。这样周而复始,就可以使体系温度保持在一定范围内。

普通恒温浴主要由浴槽、温度计、搅拌器、加热器、接触温度计(温度传感器)和继电器等部件构成,如图 1-3-7 所示。

(1) 浴槽。浴槽包括容器和液体介质。如果要求设定的温度与室温相差不太大,通常可用 20 L 的圆形玻璃缸作为容器。若设定的温度较高(或较低)则应对整个槽体保温,以减小热量的传递速度,提高恒温精度。

恒温浴通常以蒸馏水为工作介质。如对装置稍作改动并选用其他合适的液体作为工作介质,则上述恒温浴可在较大的温度范围内使用。工作介质要根据恒温范围来定。常用液体介质的工作范围数据可参考表 1-3-5。

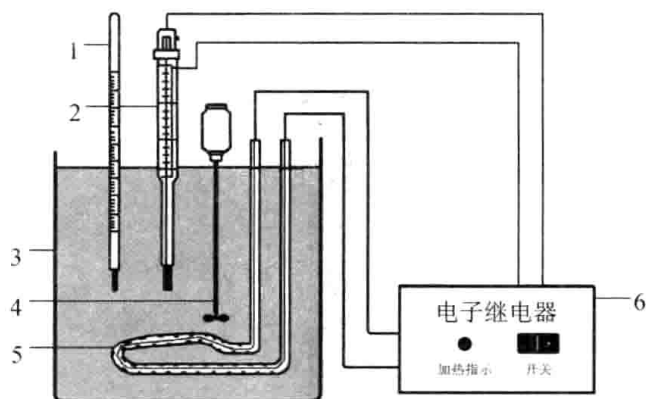


图 1-3-7 恒温水浴装置示意图

1. 温度计; 2. 接触温度计; 3. 浴槽; 4. 搅拌器; 5. 加热器; 6. 电子继电器

表 1-3-5 常用液体介质的工作范围

液体介质	适用温度范围/℃
乙醇或乙醇水溶液	-60~30
水	0~90
甘油	80~160
液状石蜡或硅油	70~200

(2) 温度计。由于设定(控制)温度用的接触温度计的精度不够高,必须再用一支分度值为 0.1°C 的水银温度计以便观察恒温浴的温度。此温度计应尽量靠近被测系统。

(3) 搅拌器。为使槽内各部位温度均匀,应在恒温槽中加搅拌器以使加热器产生的热量迅速传递整个恒温槽。搅拌器以 $20\sim 60\text{W}$ 小型电动机带动,一般应安装在加热器附近,使热量迅速传递。

(4) 加热器。为使恒温槽能工作在室温以上的某个温度,需采用电加热器给恒温槽加热。电加热器的选择原则是热容量小、导热性能好、功率适当。功率选择不当会影响恒温槽的控温精度。

(5) 接触温度计。接触温度计又称水银导电表,其用途是与电子继电器配合实现恒温槽的温度设定与控制,其结构如图 1-3-8 所示。水银球中部装有金属丝,温度计上半部有另一金属丝,两者通过引出线接到继电器的信号反馈端。接触温度计的顶部有一磁性螺旋调节帽,用来调节上部金属丝触点的高低。同时,从温度计调节指示螺母在标尺的位置(上限)可以估读出大致的控温设定温度值。浴槽温度升高时,水银膨胀并上升至触点,继电器内线圈通电产生磁场,加热线路弹簧片跳开,加热器停止加热。随后浴槽的热量不断向外扩散,使温度下降,此时水银收缩并与触点脱离,继电器的电磁效应消失,弹簧片弹回而接通加热器回路,系统温度又开始回升。如此接触温度计反复工作,而使系统温度得到控制,对恒温起着关键作用。应注意的是,当实际温度恒定在设定温度范围内时,应将接触温度计上的锁定螺丝旋紧,以免实验过程中因震动等原因引起接触温度计偏离原设定值。

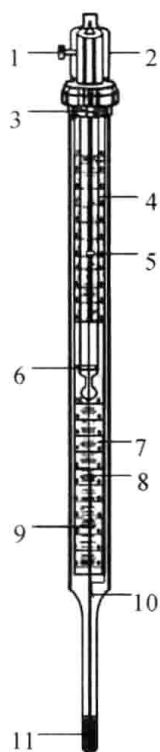


图 1-3-8 水银接触温度计示意图

1. 锁定螺丝; 2. 磁性螺旋调节帽; 3. 接触金属丝引出线; 4. 温度调节指示标尺; 5. 温度调节指示螺母;
6. 导热金属丝; 7. 温度标尺; 8. 可调金属丝触点; 9. 汞柱; 10. 导通金属丝; 11. 水银球

(6) 继电器。继电器必须与加热器和接触温度计相连才能起到控温作用。实验室常用的继电器有电子管继电器和晶体管继电器。典型的晶体管继电器电路如图 1-3-9 所示。它是利用晶体管工作在截止区以及饱和区呈现的开关特性制成的, 其工作过程是: 当接触温度计的触点 T_r 断开时, E_c 通过 R_k 给锗三极管 BG 的基极注入正向电流 I_b , 使 BG 饱和导通, 继电器 J 的触点 K 闭合, 接通加热电源。当被控对象的温度升至设定温度时 T_r 接通, BG 的基极和发射极被短路, 使 BG 截止, 触点断开, 加热停止。当 J 线圈中的电流突然变小时, 会感生出一个较高的反电动势, 二极管 D 的作用是将它短路, 避免晶体管被击穿。必须注意, 晶体管继电器不能在高温下工作, 因此不能用于烘箱和马弗炉等高温场合。

衡量恒温水浴的品质好坏, 可以用恒温水浴灵敏度来度量。通常以实测的最高温度值与最低温度值之差的一半数值来表示其灵敏度。

恒温浴的灵敏度又称恒温浴的精度, 其数值愈小表示该恒温浴性能愈好。灵敏度与采用的工作介质、感温元件、搅拌速度、加热功率大小、继电器的物理性能等因素均有关系。灵敏度曲线一般有图 1-3-10 所示的几种形式。

曲线①是由加热器功率过大、热惰性小引起的超调量; 曲线②加热器功率适中, 是由热惰性大引起的超调量; 曲线③加热器功率适中, 热惰性小, 温度波动小, 表明恒温浴灵敏度较高。

近年来数字显示温度控制仪表广泛地应用于普通恒温槽, 其中的温度传感器已经由

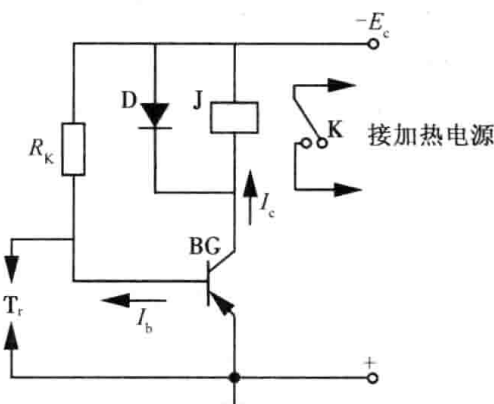


图 1-3-9 晶体管继电器工作原理示意图

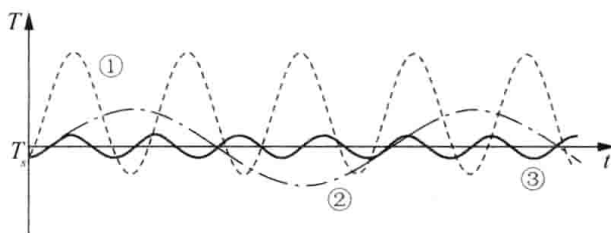


图 1-3-10 恒温浴灵敏度曲线的几种形式

热电偶或热电阻来代替水银接触温度计。从而避免了可能产生的汞污染,提高了恒温槽的控温精度。

2. 高温控制

高温控制通常指 250°C 以上的温度,如高温电炉的温度控制就属于这一类,因而上述恒温槽的控温部件有些就不再适用。由于控温仪器的质量、炉子的材料与结构、工作环境等因素的制约,通用的高温实验装置或设备的恒温、控温精度一般为 $\pm(1\sim 2)^{\circ}\text{C}$ 。测温元件以热电偶(或热电阻)温度传感器为主,温度控制器及控温过程有以下几种形式。

(1) 动圈式温度控制器。动圈式温度控制器采用能工作于高温的热电偶作为变换器,常用于马弗炉和管式炉等高温条件下的温度控制,其原理是热电偶将温度信号变换为电压信号,加于动圈式毫伏表的线圈上。该线圈是用张丝悬挂在外磁场中,当线圈中因电流通过而产生的磁场与外磁场相作用时,线圈就偏转一个角度,所以称为“动圈”。偏转的角度值与热电偶的电动势成正比,通过指针在刻度板上直接将被测温度指示出来。为了便于观察,指针上装有一片“铝旗”,它随指针左右偏转。在刻度板后面另装有一个可调节设定温度的检测线圈 L,通过刻度板前面与之相连的设定指针指示设定的温度。

(2) 数字显示温度控制器。数字显示温度控制器采用集成电路、可控硅等电子器件实现了比例—积分—微分温度控制(PID),提高了温度控制的精度。尤其是近些年开发的新型系列数字控制仪表实现了通过“自整定”协助得到最合适的 PID 控制参数。高温测温、控温的精度和自动化程度大大提高。

3. 低温控制

有些实验需在低于室温的条件下进行,此时须用低温控制装置。如果恒温温度只是

比室温稍低,可用带有制冷机的恒温浴槽。当需控温的温度低于+ 5℃时,应将浴槽中的蒸馏水换成乙二醇与蒸馏水的混合液。

实验室中也可用冰盐混合物的低共熔点特性使被测体系温度恒定。表 1-3-6 列出了一些化合物和冰的低共熔点。利用这些化合物作为冷冻剂时,可将冷冻剂装入蓄冷桶中用超级恒温槽的循环泵输送测量用的液体。

表 1-3-6 一些化合物和冰的低共熔点

化合物	混合物中化合物的 质量分数/%	最低温度/℃	化合物	混合物中化合物的 质量分数/%	最低温度/℃
KCl	19.5	-10.7	NaCl	22.4	-21.2
KBr	31.2	-11.5	KI	52.2	-23.0
NaNO ₃	44.8	-15.4	NaBr	40.3	-28.0
NH ₄ Cl	19.5	-16.0	NaI	39.0	-31.5
(NH ₄) ₂ SO ₄	39.8	-18.3	CaCl ₂	30.2	-49.8

二、真空的获得与真空度测量简介

在近代的物理化学实验中,凡是涉及气体的物理化学性质、气相反应动力学、气—固吸附以及表面化学的研究,为了排除空气和其他气体的干扰,通常都需要在一个密闭的容器内进行,并且首先将干扰气体抽去,创造一个具有某种真空度的实验环境,然后将被究的气体通入,才能进行有关研究。因此真空的获得和测量是物理化学实验技术的一个重要方面,学会真空系统的设计、安装和操作是一项重要的基本技能。

真空是泛指低于标准压力的气体状态。在真空下,由于气体稀薄,则单位体积内的分子数较少,分子间碰撞或分子在一定时间内碰撞于器壁的次数也相应减少,这是真空的主要特点。

真空度是对气体稀薄程度的一种客观量度,其最直接的物理量应该是单位体积中的分子数。不同真空状态体现该空间具有不同的分子密度。因此真空也指在标准状态下其每立方厘米的分子数少于 2.687×10^{19} 个的给定空间。但是由于历史沿革,真空度的高低通常用气体的压强来表示,气体的压强越低表示真空度越高。

真空区域的划分,国际上尚未有统一的规定。在物理化学实验中通常按真空的获得和测量方法的不同,将真空划分为以下五个区域:

粗真空: $10^2 \sim 1$ kPa, 分子相互碰撞为主, 分子自由程 $\lambda <$ 容器尺寸 d ;

低真空: $10^3 \sim 10^{-1}$ Pa, 分子相互碰撞和分子与器壁碰撞不相上下, $\lambda \approx d$;

高真空: $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Pa, 分子与器壁碰撞为主, $\lambda > d$;

超高真空: $10^{-6} \sim 10^{-10}$ Pa, 分子与器壁碰撞次数亦减小, 形成一个单分子层的时间已达几分钟或几小时;

极高真空: 10^{-10} Pa, 分子数目极为稀少, 以至于统计涨落现象较严重, 与经典的统计

理论产生偏离。

(一) 真空的获得

用来产生真空的设备通称为真空泵。由于真空的区域为 $10^4 \sim 10^{-13} \text{Pa}$, 达十几个数量级的宽广范围, 所以产生不同真空度时常采用不同种类的真空泵。高真空或超高真空的获得一般需用几种泵的组合系统。

真空泵的种类繁多, 但按抽气的机理和方式可分为两大类。一类是压缩型的真空泵, 将气体由特定容器压缩, 然后排放至容器外。如利用高速水流将气体带走的水冲泵, 利用膨胀—压缩作用的机械泵和隔膜泵, 利用气体黏滞牵引作用的蒸气流喷射的扩散泵, 以及利用分子牵引作用的分子泵等都属于压缩型的真空泵。另一类是吸附型真空泵, 靠吸附方式降低特定空间的气体分子密度。如利用活性表面吸附气体的钛泵, 利用深冷表面使气体碰撞黏附的低温泵, 以及利用吸附剂降低气体分子密度的吸附泵等均为吸附型真空泵。

机械泵的抽气速率很高, 但只能产生 $1 \sim 10^{-1} \text{Pa}$ 的低真空。扩散泵使用时必须用机械泵作为前级泵, 可获得 $10^{-1} \sim 10^{-7} \text{Pa}$ 的高真空或超高真空。隔膜泵、吸附泵和钛泵都属于无油类型泵, 不存在油蒸气的沾污问题, 它们串联使用可获得优于 10^{-6}Pa 的超高真空。分子泵是靠内圆筒高速机械运动使气体作定向流动, 一般须与前级泵组合来获得高真空。低温泵是目前抽速最大、能达到极高真空的真空泵。

1. 水冲泵

水冲泵的原理是水经过收缩的喷口以高速喷出, 使喷口处形成低压产生抽吸作用将由系统进入的气体分子不断被高速喷出的水流带走。水冲泵能达到的极限真空受水的蒸气压所限制, 20°C 时极限真空约为 10^3Pa 。水冲泵在实验室主要用于抽滤, 也用于产生粗真空。

2. 机械泵

常用的机械泵为旋片式泵, 一般是由两个抽气级前后串联构成的。每一级均由泵体、转子和滑片组成。转子在旋转时始终紧贴在泵体的缸壁上。镶在转子槽中的滑片靠弹簧的压力也紧贴缸壁。由此使泵体的进、排气口被转子和滑片分隔成两个部分: 进气部分和排气部分。当转子按指定方向旋转时, 进、排气部分随着滑片的伸缩, 它们的体积周期性地扩大和压缩。进气部分因体积扩大而压力降低, 起着吸气作用。排气部分因体积压缩, 起着排气作用。由于第一级的排气口与第二级的进气口串联, 使第一级排出的气体由第二级吸入, 再由第二级的排气塞排出泵外。这种串联结构的优点是使直接与被抽容器相接的第一级的反压力得到显著的降低, 使泵能达到较大的真空度(约 10^{-1}Pa)。为了减少漏气和润滑冷却机件, 其排气阀以下的部分全部浸在蒸气压较低又有一定黏度的机械泵油内。

使用机械泵必须注意: ① 如被抽气的实验系统有易凝结的蒸气或挥发性液体或腐蚀性气体, 则不能直接用机械泵对系统抽气, 应在系统和泵的进气管之间串联冷凝器、洗气瓶或吸收瓶, 以除去上述气体。② 泵的进气管前要连接一个三通活塞或加装与机械泵同步开关的电磁阀。在机械泵停止运行前, 应先通过三通活塞使泵的进气口与大气相通或通过电磁阀放气使两边压力平衡, 以防油泵倒吸污染实验系统。

3. 扩散泵

扩散泵的原理是利用一种工作物质高速从喷口处喷出,在喷口处形成低压,对周围气体产生抽吸作用而将气体带走。这种工作物质在常温时应是液体,并具有极低的蒸气压,用小功率的电炉加热就能使液体沸腾汽化,沸点不能过高,通过水冷却便能使气化的蒸气冷凝下来。过去用汞作为工作物质,但因汞有毒,现在通常采用硅油。图 1-3-11 是扩散泵的工作原理示意图。硅油被电炉加热沸腾汽化后,通过中心导管从顶部的二级喷口处喷出,在喷口处形成低压,将周围气体带走。而硅油蒸气随即被冷凝成液体回到底部,循环使用。被夹带在硅油蒸气中的气体在底部聚集,立即被机械泵抽走。

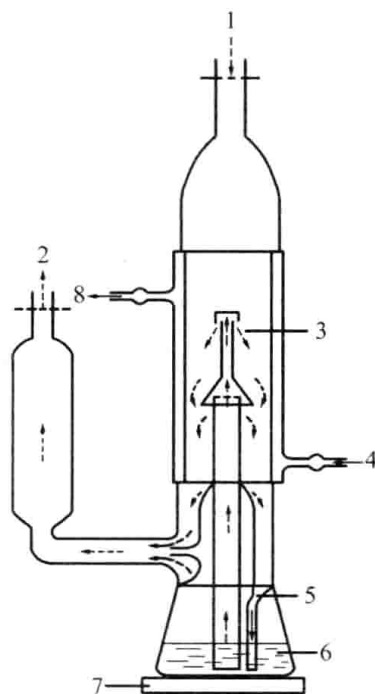


图 1-3-11 扩散泵的工作原理示意图

1.接系统;2.接机械泵;3.油蒸气;4.冷却水入口;5.冷凝油回入;
6.硅油;7.电炉;8.冷却水出口

在上述过程中,硅油蒸气起着一种抽运作用,其抽运气体的能力决定于下面三个因素:硅油本身的摩尔质量要大;喷射速度要高;喷口级数要多。现在用摩尔质量大于 3000 的硅油作为工作物质的四级扩散泵,其极限真空度可达到 10^{-7} Pa,三级扩散泵可达 10^{-4} Pa,实验室用油扩散泵的抽气速率通常有 $60 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $300 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 两种。

油扩散泵必须用机械泵作为前级泵,将其抽出的气体抽走,不能单独使用。扩散泵的硅油易被空气氧化,所以使用时应用机械泵先将整个系统抽至低真空后,才能加热硅油。硅油不能承受高温,否则会裂解。硅油蒸气压虽然极低,但仍会蒸发一定数量的油分子进入真空系统,污染被研究对象,因此一般在扩散泵和真空系统连接处安装冷凝阱,以捕捉可能进入系统的油蒸气。

4. 分子泵

分子泵是一种纯机械的高速旋转的真空泵,其工作原理是高速旋转($10\,000 \sim 75\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)的涡轮叶片不断对被抽气体分子施以定向的动量和牵引压缩作用将气体排走。

分子泵的动轮叶与静轮叶间距仅数毫米,两者相间排列,且叶面角相反,从而达到最大的抽气作用。由于轴承上有润滑油,故分子泵不是严格的无油泵。目前已制成一种磁悬浮轴承,转速更高,可方便地获得小于 10^{-8} Pa 的超高真空。

5. 吸附泵

吸附泵的全名为分子筛吸附泵,它是利用分子筛在低温时能吸附大量气体或蒸气的原理制成的,其特点是将气体捕集在分子筛内,而不是将气体排出泵外。分子筛是人工合成的无水硅铝酸盐结晶,其内部充满着孔径均匀的无数微孔空穴,这些空穴约占整个分子筛体积的一半。当向液氮筒中灌入液氮后,分子筛因被冷却到低温,能大量捕集待抽容器中的气体,极限真空度可达 10^{-1} Pa。由于吸附后的分子筛可通过加热脱附活化,反复使用,因此吸附泵的使用寿命较长,维护方便。吸附泵可单独使用,其优点是无油,但工作时需消耗液氮。通常吸附泵用作超高真空系统中钛泵的前级泵。

6. 钛泵

钛泵的抽气机理通常认为是化学吸附和物理吸附的综合,而以化学吸附为主。钛泵的种类很多。钛泵不能单独使用,需用吸附泵或机械泵作为其前级泵。钛泵具有极限真空度高(约 10^{-8} Pa)、无油、无噪声和无振动等优点,在 10^{-2} Pa 时仍有较大的抽速,且操作简便,使用寿命长。

7. 低温泵

低温泵靠深冷的表面抽气,主要用于产生模拟的宇宙环境。这种泵的抽气速率正比于深冷表面的大小,一般可达 $10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。在液氮温度(4.2 K)下,许多气体的蒸气压几乎为 0,因此低温泵可获得 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ Pa 的超高真空或极高真空。但氢气是个例外,液氮温度下其蒸气压为 10^{-4} Pa。如果在低温泵的进口处加一催化泵使氢电离,再经氧化铜使氢变成水,就可以解决抽氢气的难题。为了防止热辐射,应在液氮板槽外加液氮的板槽。

(二) 真空度的测量

真空测量实际上就是测量低压下气体的压力。所用的量具通称为真空规。真空规可分为绝对真空规和相对真空规两类。前者可从它本身的仪器常数值以及测得的物理量直接算出压力的大小,后者所测得的量不能直接算出压力,而要用绝对真空规校准以后才能指示出相应的压力值。

由于真空度的范围宽达十几个数量级,因此只能用若干个不同的真空规来测量不同范围的真空度。常用的真空规有 U 型水银压力计,麦氏真空规,热偶真空规和电离真空规等。

(三) 真空系统设计和组装

用以在真空下进行实验工作的综合装置称为真空系统。真空系统通常由真空泵、真空规、各种活塞和冷阱,以及样品室和测量工作室等组成,并通过一根粗的主导管和若干细管组装而成。

1. 真空系统的设计

真空系统设计的基本思路是:首先要根据真空下进行实验测量工作的要求,确定测量工作室的尺寸、形状和所需达到的真空度;然后依据测量工作室体积确定所需的抽气速率和达到一定真空度所需的时间;再依据真空度的要求选择相应的真空泵和真空规;最后还

应考虑使整个真空系统结构简单,操作、维护方便,并有一定的防护装置。

必须指出的是,真空系统要求达到的真空度和实验时测量工作室的实际真空度往往是不同的,前者是指真空系统确定真空泵、管道尺寸和按一定要求组装后所能达到的极限真空度,后者是指在真空下实验时系统所能维持的真空度。系统的极限真空度是在系统无漏气的前提下保持真空泵对系统抽气的同时用真空规测量的。真空系统测量工作室的实际真空度通常指真空泵已不再对系统抽气,此时被测样品或工作室的器壁可能放出一定量气体的条件下所能维持的真空度。

设计和组装一套气密性很好的真空系统,其具体工作程序有以下几个方面:

①绘制真空系统的总体组装图;

②确定构成真空系统各部件的规格、型号,包括真空泵、真空规、冷阱的选型,以及管道和真空活塞的尺寸的选择等;

③确定测量工作室的结构形状及所需配套的测量仪器仪表;

④真空系统防护设施的配套安排;

⑤组装、检漏和调试工作。

2. 真空系统各部件的选择

(1)材料。真空系统的材料可以是玻璃或金属。玻璃真空系统具有制备较方便,使用时可观察内部情况,便于在低真空条件下用高频火花检漏器检漏等优点。但其真空度较低,一般为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa。要获得 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa 的真空度,需对玻璃器壁进行 400°C 烘烤,使器壁上吸附的气体脱附。玻璃真空系统的薄弱环节是活塞以及其他磨口连接部件容易漏气,虽然涂以真空活塞脂,但仍难以达到高度真空。还应注意氦气对玻璃有相当可观的渗透率,室温下大气中氦对玻璃的渗透率为 $10^{-13} \text{ Pa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

不锈钢材料的放气率较低,所以常用不锈钢制成全金属的真空系统。

(2)真空泵。要求极限真空度仅 10^{-1} Pa 时,可直接使用性能较好的机械泵或分子筛吸附泵,不必用扩散泵。要求真空度优于 10^{-1} Pa 时,则将扩散泵和机械泵配套使用。

选用真空泵主要考虑两个因素:极限真空度和抽气速率。对极限真空度要求高,可选用多级扩散泵;要求抽气速率大,可采用大型扩散泵和多喷口扩散泵。扩散泵应选用机械泵作为它的前级泵,选用的机械泵的真空度和抽气速率应与扩散泵匹配。要求真空是优于 10^{-6} Pa 的超高真空时,一般选用钛离子泵和吸附泵配套装置。在硅油质量能够保证的情况下,选用金属扩散泵和机械泵配套,也能方便地获得超高真空。目前,由于分子泵价格便宜易于操作,一般可采用机械泵与分子泵的组合来获取 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa 的高真空。

(3)真空规。真空规应根据所需量程及具体使用要求来选定。如真空度在 $10 \sim 10^{-2}$ Pa 范围,可选用转式麦氏规或热偶真空规;真空度在 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Pa 范围,可选用座式麦氏规或电离真空规;真空度在 $10 \sim 10^{-6}$ Pa 较宽范围,通常选用热偶真空规和电离真空规配套的复合真空规。如测量时无凝聚性蒸气存在,使用麦氏规较合适;若有凝聚性蒸气存在,则要用热偶规或电离规。

(4)冷阱。冷阱是在气体通道中设置的一种冷却式陷阱,是气体经过时能被捕集的装置。通常在扩散泵和机械泵间要加冷阱,以免有机物、水气等进入机械泵。若对抽气速率要求不高,也可用干燥塔来代替冷阱。在扩散泵和待抽真空部分之间,一般也要装冷

阱,以防止油蒸气污染测量对象,同时捕集气体。一般要求冷阱的管道不能太细,以免冷凝物堵塞管道或影响抽气速率,冷阱也不能太短,以免降低捕集效率。冷阱外套杜瓦瓶,常用冷剂为液氮、干冰等。

(5)管道和真空活塞。管道和真空活塞都是玻璃真空系统上连接各部件用的。管道的尺寸对抽气速率影响很大,所以管道应尽可能粗而短,尤其在靠近扩散泵处更应如此。真空活塞是一种精密加工的玻璃活塞,一般能在 10^{-4} Pa 的高真空场合使用而不漏气。选择真空活塞应使它的芯孔大小和管道尺寸相匹配。真空活塞有二通、三通或多通等不同形式,可根据真空系统的要求进行选用。金属真空系统的阀门都是用金属制成的,相当于玻璃真空系统的活塞。金属阀门有隔膜阀门、角阀、微漏阀和闸板阀等。

(6)真空涂敷材料。真空涂敷材料包括真空酯、真空泥和真空蜡等,它们在室温时蒸气压都很小,一般在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 之间。真空酯用在磨口接头和真空活塞上。真空泥用来修补小沙孔或小缝隙。真空蜡用来胶合难以融合的接头。国产真空酯按使用温度不同分为 1 号、2 号和 3 号等。国外常见真空涂敷材料有阿皮松系列和雪列康系列等。阿皮松系列按拉丁字母编号,字母越靠前流动性越大,如阿皮松 A, B, C 相当于我国的扩散泵油,阿皮松 J, L, M 相当于我国的真空酯,阿皮松 Q 是真空泥,阿皮松 W 则是真空蜡。雪列康系列是有机硅系列,硅油相当于扩散泵油,硅酯相当于真空酯等。

3. 真空系统的检漏和操作

(1)真空泵的使用。启动扩散泵前要先用机械泵将系统抽至低真空,然后接通冷却水,再接通电炉,使硅油逐步加热,缓缓升温,直至硅油沸腾并正常回流为止。在使用扩散泵时,要防止氧气或空气进入泵内,以避免硅油被氧化。关闭扩散泵的程序是:先切断加热电炉的电源,待硅油停止沸腾不回流时再关闭冷却水,关闭扩散泵前后真空活塞,最后关闭机械泵电源。停止机械泵工作前,应先使泵的抽气口通大气,否则突然切断机械泵电源,泵中的油会被大气驱入真空系统。

吸附泵、分子泵和钛泵的启动和关闭应遵循规定的操作程序,使用前必须仔细阅读使用说明书。水循环真空泵使用前应检查并加入适量的干净水,在使用过程中还要定时换水。

(2)真空系统的检漏。低真空系统的检漏,最方便的是使用高频火花真空检漏仪。它是利用低压力($10^2 \sim 10^{-1}$ Pa)下气体在高频电场中,发生感应放电时所产生的不同颜色来估测气体的真空度的。当玻璃真空系统上有微小的沙孔漏洞时,由于大气穿过漏洞处的导电率比绝缘的玻璃导电率高得多,因此当高频火花真空检漏仪的放电簧靠近漏洞时,会产生明亮的光点,这个明亮的光点就是漏洞所在处。

实际的检漏过程如下:启动机械泵,在数分钟内可将真空系统压力抽至 1 Pa,用高频火花检漏仪检查系统,可以看到红色的辉光放电、蓝白色的辉光放电,直到极淡的蓝色的荧光,它们分别对应于不同的真空度。这时若关闭机械泵与系统连接的活塞,10 min 后,再用高频火花检漏仪检查,其放电颜色应和 10 min 前相同,否则表示系统漏气。漏气一般发生在玻璃结合处、弯头处或活塞处。可用高频火花检漏仪仔细检查,如发现有明亮的光点存在,就是沙孔漏洞。为了迅速找出漏气所在,通常用分段检查的方式进行,即关闭某些活塞,把系统分为几个部分,分别检查,确定了某一部分漏气,再仔细检查漏洞所在处。一般来说,个别小沙孔漏洞可用真空泥涂封,较大漏洞则需重新焊接。

系统能抽到并维持低真空后,便可启动扩散泵,待泵内硅油回流正常,可用高频火花检漏仪重新检查系统,当看到玻璃管壁呈淡蓝色荧光,而系统内没有辉光放电时,表示真空度已优于 10^{-1} Pa,否则系统肯定还有极微小漏气处。此时同样可利用高频火花检漏仪分段检查漏气,再以真空泥涂封。

注意:不能把高频火花检漏仪放电簧指在某处停留过久,这样有时会制造出一个漏洞来。同时,高频火花检漏仪工作 3 分钟左右应停用瞬间。然后再按手掀开关继续使用,这样可防止高频火花检漏仪损坏。

玻璃真空系统上的铁夹附近,或金属真空系统,不能用高频火花检漏仪检漏,一般改用在系统表面逐步涂抹丙酮、甲醇或肥皂液的方法,当涂抹液进入漏洞的瞬间,系统漏气速率会突然减小,由此可找出漏孔。

若管道段找不到漏孔,则通常为活塞或磨口接头处漏气,必须重涂真空酯、换接新的真空活塞或磨口接头。磨口在涂真空酯之前,必须用有机溶剂仔细清洗,最后用丝绸蘸以有机溶剂擦洗,绝不允许磨口上沾有任何纤维。真空酯要涂得薄而均匀,两个磨口接触面上不应有任何空气泡或“拉丝”现象。

(3) 真空系统的操作。在开启或关闭活塞时,应两手进行操作,一手握活塞套,一手缓缓旋转内塞,务使开、关活塞时不产生力矩,以免玻璃系统因受力而扭裂。天气较冷时,需用吹热风的方式使活塞上的真空酯软化,使活塞转动灵活。任何一个活塞的开启或关闭,都应注意不影响系统的其他部分。

对真空系统抽气或充气时,应通过活塞的调节,使抽气或充气缓缓进行,切忌系统压力剧烈变化,因为系统压力突变会导致 U 形水银压力计的水银冲出或吸入系统。

进行真空系统测量,若用吸附剂低温(如液氮温度)吸附气体,则当实验结束时需要注意,吸附剂温度回升会释放大量被吸附的气体,造成系统压力剧升,此时应及时用机械泵将放出的气体抽出系统。

以上的具体操作介绍均是参照机械泵—油扩散泵—玻璃系统,主要是让大家熟悉和了解一下一些简单真空操作的过程和注意事项。技术的发展已经使许多烦琐的操作简单化。比如,电磁阀的应用就防止了油的反冲问题;气动阀的使用也使各种活塞的使用成为历史。以前人见人怕的玻璃真空操作,如今已经逐渐被淘汰。目前经常使用的均为自动化程度很高的金属真空系统,而且可以变成全部计算机控制,大大降低了操作的劳动强度,解放了实验者。

三、压力的测量简介

(一) 大气压力的测量

在物理化学实验中压力的测量包括:大气压力的测量和压力差的测量,大气压力的测量仪器称为气压计。气压计的种类很多,实验室常用的有福廷(Fortin)式气压计、固定杯式气压计和数字式气压计。

1. 福廷式气压计

福廷式气压计是一种单管真空汞压力计,其结构如图 1-3-12。福廷式气压计是以汞

柱来平衡大气压力的。大气压力的单位通常以国际单位帕(Pa)或千帕(kPa)表示[一般用汞柱的高度(mmHg)表示;在气象学上也用巴(bar)或毫巴(mbar)作单位,它们之间的换算关系见相关文献]。

福廷式气压计主要结构为一根长 90 cm、上端封闭的玻璃管,管中盛有汞,倒插入下部汞槽内。玻璃管中汞面上部是真空,汞槽下部是用羚羊皮袋作为汞储槽,它既与大气相通但汞又不会漏出。在底部有一调节螺旋,可用来调节汞面的高度。象牙针的尖端是黄铜标尺刻度的零点,利用黄铜标尺上的游标尺,读数的精度可达 0.1 mm 或 0.05 mm。可以看出,当大气压力与汞槽内的汞面作用达到平衡时,汞就会在玻璃管内上升到一定高度,通过测量汞的高度,就可确定大气压力的数值。

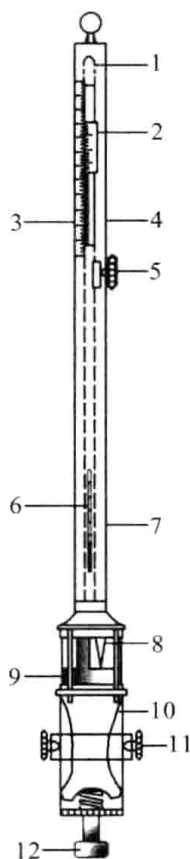


图 1-3-12 福廷式气压计

1. 封闭的玻璃管; 2. 游标尺; 3. 黄铜尺; 4. 汞柱; 5. 游标尺调节螺丝; 6. 温度计; 7. 黄铜套管;
8. 象牙针; 9. 汞槽; 10. 羚羊皮袋; 11. 铅直调节固定螺丝; 12. 汞槽液面调节螺丝

2. 福廷式气压计的使用方法

(1) 铅直调节。福廷式气压计必须垂直放置。在常压下,若与铅直方向相差 1° ,则汞柱高度的读数误差大约为 0.015%。为此,在气压计下端设计一固定环。在调节时,先拧松气压计底部圆环上的三个螺旋,令气压计铅直悬挂,再旋紧这三个螺旋,使其固定。

(2) 调节汞槽液面高度。慢慢旋转底部的汞面调节螺旋,使汞槽内的汞面升高,利用汞槽后面白瓷板的反光,注视汞面与象牙针间的空隙,直至汞面恰好与象牙针尖相接触,然后轻轻扣动铜管使玻璃管上部汞的弯曲处于正常状态,这时象牙针与汞面的接触应没有什么变动。

(3) 调节游标尺。转动游标尺调节螺旋,使游标尺的下沿边与管中汞柱的凸面相切,这时观察者的眼睛和游标尺前后的两个下沿应在同一水平面上。

(4) 读数。游标尺的零刻度线在标尺上所指的刻度为大气压力的整数部分(mmHg或kPa),再从游标尺上找出一根恰与标尺某一刻度相吻合的刻度线,此游标尺刻度线上的数值即为大气压力的小数部分。

(5) 整理工作。向下转动汞槽液面调节螺旋,使汞面离开象牙针,记下气压计上附属温度计的温度读数,并从所附的仪器校正卡片上读取该气压计的仪器误差。

(6) 读数校正。当气压计的汞柱与大气压力相平衡时,则 $p_{\text{大气}} = \rho gh$,汞的密度与温度有关,重力加速度随测量地点不同而有差别。规定以温度为 0°C ,重力加速度 $g = 9.80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 条件下的汞柱为标准来度量大气压力,此时汞的密度 $\rho = 13.5951 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此,在精密测量工作中,除要对福廷式气压计的仪器误差进行校正外还必须进行温度、纬度和海拔高度的校正。校正方法请读者参考相关文献。

3. 固定杯式气压计

固定杯式气压计和福廷式气压计大同小异,水银是装在体积固定的杯中,读气压数值时,只需读玻璃管中水银柱的高低位置,而不要调节杯中的水银面。当气压变动时,杯内水银面的升降已计入气压计的标度,由铜管上刻度的长度来补偿。气压计所用的玻璃管和水银杯内径经严格控制,并与铜管上的刻度标尺配合,故所得气压读数的精确度并不低于福廷式气压计。至于仪器误差、温度、纬度和海拔高度等的校正方法,与福廷式的校正方法完全相同。

4. 数字式气压计

数字式气压计是近年来随着电子技术和压力传感器的发展而产生的新型气压计。由于其质量轻、体积小、使用方便和数据直观,更因无汞污染而将逐渐替代上述传统的气压计。

数字式气压计的工作原理是利用精密压力传感器,将压力信号转换成电信号,由于该电信号较微弱,还需经过低漂移、高精度的集成运算放大器放大后,再由 A/D 转换器转换成数字信号,最后由数字显示器输出。其分辨率可达到 0.01 kPa ,甚至更高。数字式气压计使用极其方便,只需打开电源预热 15 min 即可读数。但需注意,应将仪器放置在空气流动较小、不受强磁场干扰的地方。

(二) 压力差的测量

压力差的测量主要是流体压力的测量,物理化学实验主要是气体压力的测量。测量仪器有液柱式压力计、单管式和斜管式液柱压力计、数字式压差计和机械式气压表等。

1. 液柱式压力计及其校正

液柱式压力计是在物理化学实验中用得最多的压力计,它结构简单,易于制作,使用方便,能测量微小的压力差,测量准确度较高,其示值与工作液密度 ρ 、温度和重力加速度 g 有关。但测量范围不大,通常稍低于或高于大气压力,且结构不牢固,耐压程度较差。现以用得较多的 U 形液柱式压力计来讨论测量原理。工作液的选择一般应符合下述要求:不与被测体系的物质发生化学作用,也不互溶;饱和蒸气压较低;体积膨胀系数较小;表面张力变化不大。常用的工作液有汞、水、四氯化碳等。汞的各种性质均符合工作液的

各项要求,因此汞的应用最为普遍,但由于它的毒性及密度较大,测量灵敏度较低,有时采用其他低密度的液体作为工作液。若被测物质与工作液发生反应,或工作液的饱和蒸气压过高时,可在工作液上加少量隔离液。常用液状石蜡、甘油、水、煤油作为隔离液。

由于工作液的密度 ρ 、刻度尺的长度均随温度变化,因此U形液柱压力计的读数需进行温度校正,即用工作液的体积膨胀系数和刻度尺的线膨胀系数加以校正,使在不同条件下测得的压力读数处于相同基准下进行比较。对精密测量还需进行液面升高读数校正(由于毛细现象,使标尺读出压力比实际压力略高)、纬度和海拔高度校正。详细内容请查阅专著。单管式和斜管式液柱压力计在物理化学实验中应用不广泛,读者需要了解其工作原理可参考相关文献。

2. 精密数字压力计

数字式压力计的工作原理是利用精密压力传感器,将压力信号转换成电信号,此微弱电信号经过低漂移、高精度的集成运算放大器放大后,再由A/D转换器转换成数字信号,最后由数字显示器输出压力数值,其特点是通常采用集成电路设计方案,具有稳定性好、重量轻、体积小、耗电少、无汞污染、数字显示、数据直观、使用方便等特点。用于微压差测量,可取代传统的液柱压力计。

使用方法:①将精密数字压力计气路连接管(真空管)连接好(胶管插入深度应大于15mm);②打开电源开关,预热10min后按下校0按钮,使面板显示值为0000;③选择显示的压力单位值为kPa或mmHg;④根据实验要求进行测量。

注意事项:①不要将仪器放置在有强电磁场干扰的区域内;②不要将仪器放置在通风的环境中,尽量保持仪器附近的气流稳定;③避免系统中气压有急剧变化而影响传感器的精度和使用寿命;④测量前按下前面板的校0按钮进行校0,测量过程中不可轻易做校0操作。⑤仪表使用一段时间或发现仪表不准时,可用标准气压对仪表进行校正。

(三) 气体钢瓶减压阀

在物理化学实验中,经常要用到氧气、氮气、氢气和氩气等气体。这些气体一般是储存在专用高压气体钢瓶中,使用时通过减压阀使气体压力降至实验所需范围,再经过其他控制阀门细调,输入使用系统。最常用的减压阀为氧气减压阀,简称氧压表。

氧气减压阀的外观及工作原理见图1-3-13。

氧气减压阀的高压腔与钢瓶连接,低压腔为气体出口,通往使用系统。高压表的示值为钢瓶内储存气体的压力。低压表的出口压力可由调节螺杆控制。使用时先打开钢瓶总开关,然后顺时针转动低压表压力调节螺杆,使其压缩主弹簧并传动到薄膜、弹簧垫块和顶杆而将活门打开。这样进口的高压气体由高压室经节流减压后进入到低压室,并经出口通往工作系统。转动调节螺杆,改变活门开启的高度,从而调节高压气体的通过量并达到所需的减压压力。减压阀都装有安全阀,它是保护减压阀安全使用的装置,也是减压阀出现故障的信号装置。如果由于活门垫、活门损坏或其他原因导致出口压力自行上升并超过许可值时,安全阀会自动打开排气。氧气减压阀的具体使用方法参见实验一的附录。

对于有些气体,例如氮、空气、氩等永久气体,可以采用氧气减压阀,但还有一些气体,如氨气等腐蚀性气体,则需要专用减压阀。目前常见的有氮气、空气、氢气、氨气、乙炔、丙烷和水蒸气等专用减压阀。这些减压阀的使用方法及注意事项与氧气减压阀基本相同。

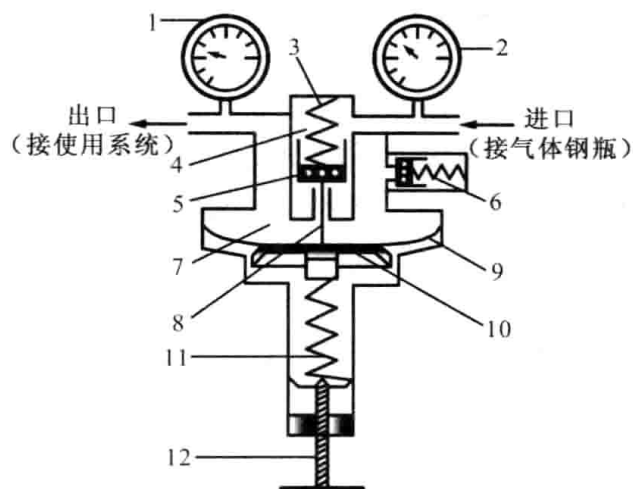


图 1-3-13 氧气减压阀结构示意图

1. 低压表; 2. 高压表; 3. 压缩弹簧; 4. 高压气室; 5. 活门; 6. 安全阀; 7. 低压室; 8. 顶杆; 9. 传动膜;
10. 弹簧垫片; 11. 主弹簧; 12. 输出压力调节杆

但必须指出: 第一, 专用减压阀一般不用于其他气体; 第二, 为了防止误用, 有些专用减压阀与钢瓶之间采用特殊连接口, 如氢气和丙烷均采用左牙纹, 也称反向螺纹, 乙炔的进口用轧蓝, 出口也用左牙纹等。安装时都应特别注意。

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 清华大学工业自动化系. 电动仪表及其晶体管电路[M]. 北京: 人民教育出版社, 2008.
- [3] 山东大学. 基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [5] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [6] 清华大学物化教研室. 物理化学实验[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.
- [7] 陆道政, 季新宝. 自动控制原理及设计[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.

第二部分

基础实验

实验一 燃烧热的测定

一、目的要求

- (1) 明确燃烧热的定义,了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别及相互关系。
- (2) 了解量热计中主要部件的作用,掌握氧弹量热计的实验技术。
- (3) 学会雷诺图解法校正温度改变值。
- (4) 用氧弹量热计测定苯甲酸和蔗糖的燃烧热。

二、实验原理

1. 燃烧与量热

根据热化学的定义,在温度 T 的标准态下,1 mol 物质完全氧化时的反应热称为温度 T 时的标准摩尔燃烧热。所谓完全氧化,对燃烧产物有明确的规定。如有机化合物中的碳氧化成一氧化碳不能认为是完全氧化,只有氧化成二氧化碳才可认为是完全氧化。

燃烧热的测定,除了有其实应用的价值外,还可以用于求算化合物的生成热和键能等。

量热法是热力学的一个基本实验方法。在恒容或恒压条件下可分别测得摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$ 和摩尔恒压燃烧热 $Q_{p,m}$ 。由热力学第一定律可知, Q_V 等于体系热力学能变 ΔU ; Q_p 等于体系焓变 ΔH 。

若把参加反应的气体和反应生成的气体都作为理想气体处理,则它们之间存在以下关系:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (1)$$

$$Q_{p,m} = Q_{V,m} + \Delta n RT \quad (2)$$

式中: Δn ——反应前后反应物和生成物中气体的物质的量之差;

R ——摩尔气体常数;

T ——反应时的热力学温度。

量热计的种类很多,本实验所用的氧弹量热计是一种环境恒温式的量热计。氧弹量热计的安装如 2-1-1 所示。

2. 量热计

氧弹量热计的基本原理是能量守恒定律。样品完全燃烧所释放的能量使得氧弹本身及其周围的介质和量热计有关附件的温度升高。测量介质燃烧前后温度的变化值,就可求算该样品的摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$,其关系式如下:

$$-\frac{m_{\text{样}}}{M} Q_{V,m} - m_{\text{丝}} Q_{\text{丝}} = C \Delta T \quad (3)$$

式中: $m_{\text{样}}$ ——样品的质量;

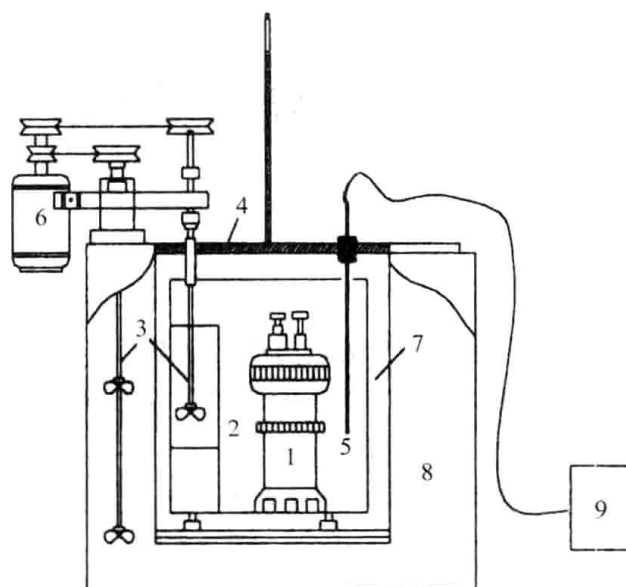


图 2-1-1 氧弹量热计

1. 氧弹; 2. 盛水桶; 3. 搅拌器; 4. 木盖; 5. 温度探头; 6. 电动机; 7. 空气隔热层; 8. 水夹套; 9. 量热计控制器

M ——样品的摩尔质量;

$Q_{V,m}$ ——样品的摩尔恒容燃烧热;

$m_{\text{丝}}$ ——引燃用燃烧丝的质量;

$Q_{\text{丝}}$ ——引燃用燃烧丝的单位质量燃烧热;

C ——量热计的水当量,即以水作为测量介质时,量热计升高 1°C 所需的总热量;

ΔT ——样品燃烧前后水温的变化值。

式(3)中水当量 C 可通过已知摩尔燃烧热的标准物质在相同条件下燃烧来测量(一般用苯甲酸作为标准物质)。

为了保证样品完全燃烧,氧弹中必须充以高压氧气。氧弹应有很好的密封性能,耐高压且耐腐蚀。氧弹放在盛水桶中,盛水桶放在一个与室温一致的恒温套壳中,盛水桶与套壳之间有一个高度抛光的挡板,以减少热辐射和空气的对流。

3. 雷诺温度校正图

实际上,量热计与周围环境的热交换无法完全避免,它对温差测量值的影响可用雷诺温度校正图校正。具体方法:称取适量待测物质,估计其燃烧后可使水温上升 2.0°C 左右。预先调节水温低于套壳内水温 1.0°C 左右。按操作步骤进行测定,将燃烧前后观察所得的一系列系统温度与时间关系作图,曲线如图 2-1-2 所示。

图 2-1-2 中 AB 线表示燃烧前系统温度与时间的关系,系统温度随时间变化略有升高,意味着有热量传导到系统内。 CD 线表示燃烧后系统温度与时间的关系,系统温度随时间变化略有下降,说明系统的热量传给了环境。 BC 线为燃烧期间温度与时间的关系。

B 点相当于开始燃烧之点, C 点为观测到的最高温度点,其平均温度为 T 。经过 T 点作横坐标的平行线 TO ,与曲线 BC 相交于 O 点,过 O 点作垂线 EF , EF 与 AB 和 CD 的延长线分别交于 E , F 两点,则 E , F 两点所表示的温差即为系统内部由于燃烧反应放出的热

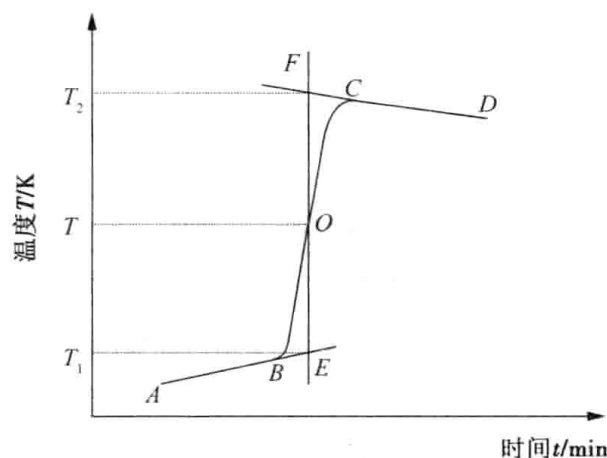


图 2-1-2 雷诺温度校正图

量使系统温度升高的数值 ΔT ($\Delta T = T_F - T_E = T_2 - T_1$)。

三、仪器药品

仪器:GR-3500 型氧弹量热计 1 台、SR-1 数显量热计控制器 1 套、氧气钢瓶 1 只、氧气减压阀 1 个、导气管 1 个、压片机 1 台、电子天平 1 台、粗天平 1 台、温度计 (0 ~ 50℃) 1 支、1 000 mL 容量瓶 1 个、万用表 1 只。

药品:苯甲酸(分析纯)、蔗糖(分析纯)、燃烧丝。

四、操作步骤

1. 量热计水当量的测定

(1) 样品制作:用粗天平称取约 1.0 g 苯甲酸,在压片机上用力压成圆片。用镊子将样品在干净的称量纸上轻击几次,除去黏附于圆片表面上的粉末。

(2) 装样并充氧气:剪取 15 cm 长的引燃燃烧丝,称重,质量为 $m_{丝}$ 。样品在分析天平上称重,质量为 m 。

拧开氧弹盖,将氧弹内壁和电极下端的不锈钢丝擦干净。放上金属小器皿,放入苯甲酸,将样品上的燃烧丝固定在两个电极上。注意:燃烧丝不能与金属小器皿和弹壁相接触。用万用表检查两电极是否通路。

旋紧氧弹盖,但氧弹的放气口先不必旋紧,接上氧气导气管接头。导气管的另一端与氧气钢瓶上的减压阀连接。打开钢瓶阀门,先向氧弹中充入 0.2 MPa 的氧气持续 10 s,以便赶出氧弹内的非氧气体(氮气等)。然后务必旋紧氧弹的放气口,再向氧弹中充入 2 MPa 的氧气。氧气钢瓶和气体减压阀的使用方法参见本实验附录。

旋下氧气导气管,关闭氧气瓶阀门,放掉氧气表中的余气。再次用万用表检查两电极间是否通路。如电极与弹壁短路,则应放出氧气,开盖检查。

(3) 测量:将氧弹放入水桶中央,用容量瓶准确量取已被调节到低于室温 1.0℃ 的自来水 3 000 mL,装入盛水桶内。装好搅拌电动机,把氧弹两个电极与点火电源线相连接。SR-1 数显量热计控制器面板如 2-1-3 所示。

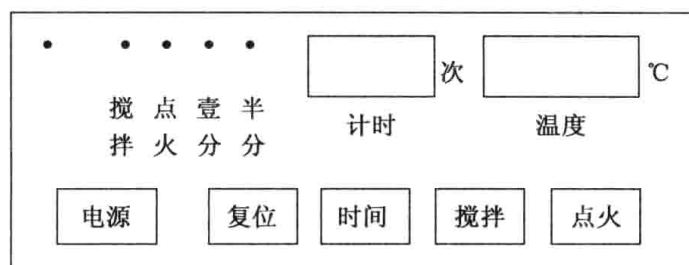


图 2-1-3 SR-1 数显量热计控制面板

盖上盖子后,按下 SR-1 数显量热计控制器电源开关。先将温度探头插入恒温水夹套中测出环境温度(即图 2-1-2 雷诺温度校正图中的 T 点),然后将其插入系统。按下搅拌键,待温度稳定上升后(两次读数差值小于 0.005°C),复位计时,每隔 0.5 min (时间设置为半分钟)读取一次温度(准确读至 0.001°C)。 5 min 后,按下点火键。

按下点火键后,温度迅速上升,说明氧弹内样品已燃烧;否则,燃烧失败,需检查失败原因。自按下点火键后,读数仍为每隔 0.5 min 读取一次温度,直至两次读数差值小于 0.005°C ,继续读数 5 min 后方可停止实验。

关闭电源后,取出 SR-1 数显量热计控制器的温度探头,再取出氧弹,打开氧弹出气口放出余气。旋开氧弹盖,检查样品燃烧是否完全。氧弹中应没有明显的燃烧残渣。若发现黑色残渣,则应重做实验。称量未燃烧的燃烧丝质量,并计算实际燃烧掉的燃烧丝质量。最后擦干氧弹和盛水桶。

样品点燃及燃烧完全与否,是本实验最重要的一步。

2. 蔗糖燃烧热的测定

用台秤称取约 1 g 蔗糖,按步骤 1 的方法重复操作。

五、实验注意事项

- (1) 充氧气时,必须有指导教师在场。充氧气时脸部不要对准氧气瓶正面。充入氧气压力不能高于 2.5 MPa 。
- (2) 燃烧丝不能与金属小器皿和弹壁相接触。
- (3) 不要用手触摸数字式精密温度测量仪的探头。
- (4) 应先将氧弹放入水桶中央,再用准确量取已被调节到低于夹套温度 1.0°C 的水 3000 mL 装入盛水桶内。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

数据记录必须完整、准确、书写清楚,并列成表格。参考格式如下:

(1) 将苯甲酸实验数据列表(见表 2-1-1)。

苯甲酸质量_____

燃烧丝质量_____

燃烧后剩余丝质量_____

烧掉燃烧丝质量_____

表 2-1-1 苯甲酸实验数据

序号	1	2	3	4	5	...	30
温度/℃							

(2) 将蔗糖实验数据列表(见表 2-1-2)。

蔗糖质量_____ 燃烧丝质量_____
 燃烧后剩余丝质量_____ 烧掉燃烧丝质量_____

表 2-1-2 蔗糖实验数据

序号	1	2	3	4	5	...	30
温度/℃							

2. 实验数据处理

数据处理的步骤应简明清楚,方法正确。

(1) 苯甲酸的 $Q_{V,m}$ 为 $-3\,227\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (25°C); 燃烧丝 (Cu-Ni 合金丝) 单位质量的燃烧热 $Q_{丝}$ 为 $-6.695\text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$; 燃烧丝 (Cu-Ni 合金丝) 单位长度的燃烧热 Q_l 为 $-3.859\text{ J} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(2) 作苯甲酸和蔗糖燃烧的雷诺温度校正图,分别求出苯甲酸和蔗糖燃烧的 ΔT 。

(3) 由公式(3)计算水当量 C 。

(4) 写出蔗糖的燃烧反应式,由公式(3)计算蔗糖的摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$,由公式

(2) 计算蔗糖的摩尔恒压燃烧热 $Q_{p,m}$ [文献值为 $Q_{p,m} = -5\,643\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (25°C)]。

(5) 根据所用仪器的精度,正确表示测量结果,分析误差来源。

七、思考题

(1) 固体样品为什么要压成片状? 使用氧气钢瓶应注意什么?

(2) 若量热计绝热情况良好,搅拌不断引进少量能量,使燃烧后最高点 C 不出现,雷诺校正图可否按相同原理校正?

(3) 说明摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$ 与摩尔恒压燃烧热 $Q_{p,m}$ 的差别和相互关系。

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [3] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [4] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.

附录 氧气钢瓶和气体减压阀的使用

高压氧气钢瓶和氧气减压阀如图 2-1-4 所示。

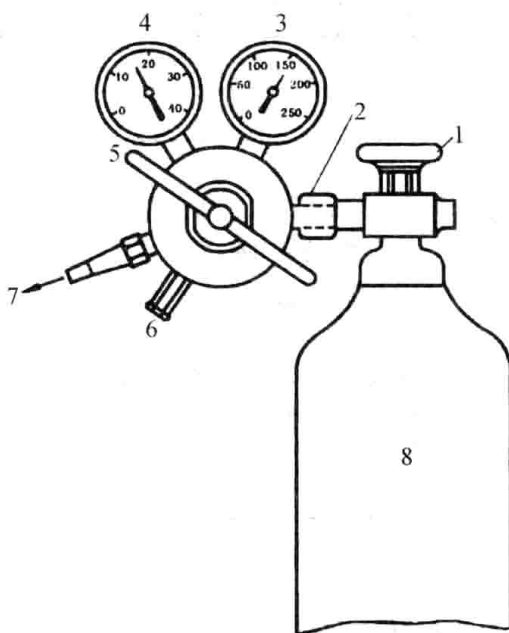


图 2-1-4 高压氧气钢瓶和氧气减压阀

1. 钢瓶开关; 2. 钢瓶与减压表连接螺母; 3. 高压表; 4. 低压表; 5. 低压表压力调节螺杆; 6. 安全阀; 7. 出口; 8. 钢瓶

氧气减压阀的高压腔与钢瓶连接, 低压腔为气体出口, 通往使用系统。高压表的示值为钢瓶内储存气体的压力。低压表的出口压力可由调节螺杆控制。

高压氧气钢瓶和氧气减压阀的使用。先打开钢瓶总开关, 然后顺时针转动低压表压力调节螺杆, 使其压缩主弹簧并传动薄膜、弹簧垫块和顶杆而将活门打开。这样进口的高压气体由高压室经节流减压后进入低压室, 并经出口通往工作系统。转动调节螺杆, 改变活门开启的高度, 从而调节高压气体的通过量并达到所需的减压压力。

停止工作时, 应先将钢瓶总开关关紧, 然后将减压阀中余气放净, 最后逆时针拧松调节螺扭, 以免弹性元件长久受压变形。

减压阀都装有安全阀, 它是保护减压阀安全使用的装置, 也是减压阀出现故障的信号装置。氧气减压阀应严禁接触油脂, 以免发生火警事故。减压阀应避免撞击振动, 不可与腐蚀性物质相接触。

实验二 液体饱和蒸气压测定

一、目的要求

- (1) 了解用静态法测定液体在不同温度下蒸气压的原理,进一步理解纯液体饱和蒸气压与温度的关系。
- (2) 学会用图解法求实验所测温度范围内的平均摩尔汽化热及正常沸点。
- (3) 掌握 ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置的使用。

二、实验原理

一定温度下,在一真空的密闭容器中,液体很快和它的蒸气建立动态平衡,即蒸气分子向液面凝结和液体分子从表面逃逸的速度相等,此时液面上的蒸气压力就是液体在此温度时的饱和蒸气压,简称蒸气压。液体的蒸气压与温度有一定关系,温度升高,分子运动加剧,因而单位时间内从液面逸出的分子数增多,蒸气压增大。反之,温度降低时,则蒸气压减小。当蒸气压与外界压力相等时,液体便沸腾。外界压力不同时,液体的沸点也不同。通常我们把外界压力为 101325Pa 时沸腾温度称为液体的正常沸点。纯液体的饱和蒸气压与温度的关系可用克劳修斯—克拉佩龙(Clausius—Clapeyron)方程来表示:

$$\frac{d \ln(p/[p])}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (1)$$

式中: p ——液体在温度 T 时的饱和蒸气压;

T ——热力学温度;

$\Delta_{\text{vap}} H_m$ ——液体摩尔汽化热,在温度变化较小的范围内,则可把 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 视为常数(当作平均摩尔汽化热);

R ——气体常数。

将(1)式积分得:

$$\ln(p/[p]) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + A \quad (2)$$

式中: A ——为积分常数,与压力 p 的单位有关。

由(2)式可知,在一定温度范围内,测定不同温度下的饱和蒸气压,以 $\ln p/[p]$ 对 $1/T$ 作图可得一直线,而由直线的斜率可以求出实验温度范围内的液体平均摩尔汽化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。

液体饱和蒸气压的测量方法主要有以下三种:

- (1) 静态法:在某一温度下,直接测量纯液体的饱和蒸气压,此法一般适用于蒸气压比较大的液体,有升温法和降温法两种。
- (2) 动态法:在不同外界压力下,测定液体的沸点。

(3) 饱和气体法:使干燥的惰性气流通过被测物质,并使其为被测物质所饱和,然后测定所通过的气体中被测物质蒸气的含量,就可根据分压定律计算出此被测物质的饱和蒸气压。

本实验采用静态法(亦称等位法),也就是测定液体在不同温度下的蒸气压的方法,即调节外压以平衡液体的蒸气,求出外压就能直接得到该温度下的饱和蒸汽压。实验装置如图 2-2-1 所示。

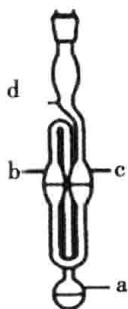


图 2-2-1 平衡管

三、仪器药品

仪器:ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置 1 套、玻璃等位计 1 支。

药品:异丙醇(AR)、真空脂。

四、操作步骤

1. 装样

先将干净的平衡管盛样球 a 加热,赶出一部分空气,从平衡管上口用滴管加入待测样品异丙醇液体,平衡管自冷却时即可将样品液体吸入。重复操作使样品装至 a 球的 $2/3$ 体积处、b 球和 c 球的 $1/2$ 体积处,保证与 b、c 球相连的 U 形双管部分有液体。

2. 连接系统

仪器说明详见附录 ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置。

将装入样品的玻璃平衡管(等位计)与真空系统连接好(玻璃弯头),并用十字夹将平衡管夹好,保持垂直状态,水浴浸没 d 球。将循环水用硅胶管接入后面板的循环水嘴,左边的水嘴为进水,右边水嘴为循环水出水。

3. 恒温水浴温度设置

打开总电源开关,调整前面板左方的水槽控制的“设置”键,看到屏中光标闪烁,按“增加/停止”键,数字直到目标值,再按“移位/加热”键,光标会在相应的位置间移动,依次设置各位数字,达到目标温度数值,再按“设置”键,即可退出设置程序,此时按下“移位/加热”键,就进入加热程序,此时的加热指示灯(绿灯)亮。

4. 系统检漏

(1) 当水浴“当前温度”与“目标温度”一致时,将放气阀置于“开”的位置(向左旋转到底,不动为止),调压阀置于“开”的位置(向左旋转到底,不动为止),此时系统与大气连通,将前面板“置零”键按下,真空压显示窗口数值显示此时大气压值,约为“101.00 kPa”

左右(也可按“切换”成“00.00 mmHg”),记录此数值为 $p_{\text{大}}$ 。

(2) 打开真空泵的电源开关,将真空阀置于“开”的位置,放气阀置于“关”的位置(向右旋转到底,不动为止),此时观察到显示屏为真空压上升,观察等位计内样品排除气泡情况,使气泡以一个接一个的速度排出,若气泡排放速度过快或过慢,则调节调压阀的“大”“小”调整,控制气泡不要冲出等位计。排气过程中真空压上升,待真空压在 1 min 左右不变,而在某一数值上下波动时,可以认为等位计中的空气已被排空,这时可以关闭“真空阀”,再关闭真空泵电源。

(3) 观察真空压显示窗口数值变化,如果系统漏气,则真空压显示窗口数值逐渐变小。此时需细致分段检查,寻找出漏气部位,最可能的部位是等位计与冷凝管磨口玻璃塞的连接部位,如果是这里卸下涂抹真空脂消除即可。

5. 测量

(1) 确认系统不漏气后,将“调压阀”向右旋转,使气泡消失,观察等位计“U”形部分的液面高度,如右液面高就调“放气阀”,缓慢右旋转,直到等位计“U”形部分的液面高度一致。如左液面高,就调整“调压阀”,缓慢左调,直到等位计“U”形部分的液面高度一致。等位计“U”形部分液面高度一致时,记下此时的真空压显示窗口数值 $p_{\text{测}}$ 。

重复调整“调压阀”,使液面不平,然后如上述步骤调平,再次记下此时的真空压显示窗口数值,每个温度记下三个数值取平均。

(2) 不同温度时异丙醇蒸气压的测定。用上述方法测定 6 个不同温度时异丙醇的蒸气压,要求每个温度间隔为 5K。

(3) 实验数据测定结束,应调节“放气阀”置于“开”的位置使系统先缓慢地通大气,再调节“真空阀”置于“开”,使真空泵通大气,然后再关掉仪器电源。

五、注意事项

- (1) 所有接口必须严格密封。
- (2) 测定前应先将等位计 a 球液面上空的空气排净。
- (3) 抽气的速度要合适。必须防止等位计内液体沸腾过剧,致使 b 管内液体被抽尽。
- (4) 蒸气压与温度有关,故测定过程中恒温槽的温度波动需控制在 $\pm 0.1\text{K}$ 。
- (5) 实验过程中应注意控制“调压阀”和“放气阀”的调节速度,慢速调节,防止 b 管液体倒灌入 a 球内带入空气,使实验数据偏大。
- (6) 在停止实验时,应调节“放气阀”到“开”的位置使系统先缓慢地通大气,再调节“真空阀”到“开”的位置,使真空泵通大气。

六、数据处理

1. 数据记录

将获得的全部实验数据填入自行设计的实验原始数据记录表。要求所设计的表格能正确记录全套原始数据,依据液体的蒸气压公式 $p_{\text{蒸}} = p_{\text{大}} - |p_{\text{测}}|$ 将计算结果填入数据记录表中。表 2-2-1 为参考表格。

表 2-2-1 异丙醇饱和蒸气压测定实验数据记录参考表格

压力 数据 温度/K	$p_{\text{测}}/\text{kPa}$	$p_{\text{蒸}}/\text{kPa}$	$\bar{p}_{\text{蒸}}/\text{kPa}$	$p_{\text{大}}/\text{kPa}$	备注

2. 数据处理

(1) 以蒸气压 p 对温度 T 作图, 在图上均匀读取 8~12 个点, 填入自己设计的相应表格中, 表格中包含 $\ln p$ 和 $1/T$ 数据, 据此绘制成 $\ln p \sim 1/T$ 图。

(2) 从直线 $\ln p \sim 1/T$ 上求出实验温度范围的平均摩尔汽化热、正常沸点, 并与文献值比较(文献值请同学们上网查找)。

用计算机以最小二乘法求出异丙醇蒸气压和温度关系式 $\left(\ln p = -\frac{B}{T} + A\right)$ 的 A, B 值, 必须先给出异丙醇蒸气压和温度关系式的经验方程。

七、问题与讨论

- (1) 本实验方法能否用于测定溶液的蒸气压, 为什么?
- (2) 如何判断等位计中 a 球与 b 管间空气已全部排出?
- (3) 如未排尽空气, 对实验有何影响?
- (4) 实验时抽气和漏入空气的速度应如何控制? 为什么?

参考文献

- [1] 天津大学. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [2] 山东大学. 基础化学实验(III) 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [4] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京大学出版社, 2003.
- [5] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.

附录 液体饱和蒸气压测量装置

测定蒸气压的方法除本实验介绍的静态法外还有动态法, 气体饱和法等。但以静态法准确性较高。本实验采用静态法。静态法测定饱和蒸汽压的装置有多种, 但是无论哪

种,其构成都包括如下组件:抽真空系统、稳压调压系统、真空测压系统、样品体系控温系统、平衡管(等位计)、冷却系统、气路连接系统,如图 2-2-2、图 2-2-3 所示。

一、DPCY-2C/2B 型饱和蒸气压测量装置

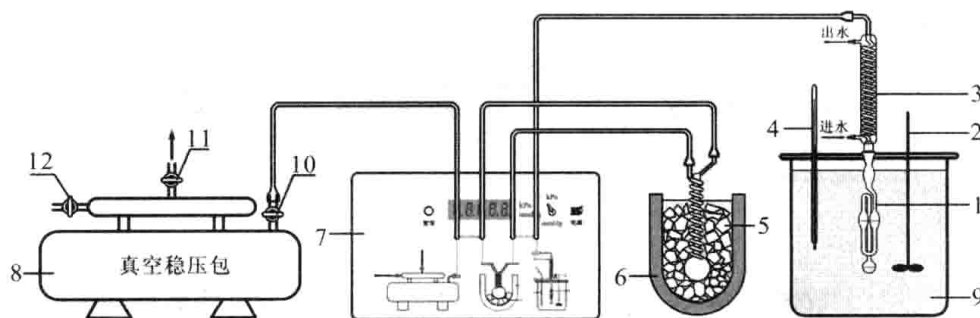


图 2-2-2 测定液体饱和蒸气压装置

1.平衡管;2.搅拌器;3.冷凝管;4.温度传感器(或温度计);5.冰块;6.冷阱;7.数字式压差测量仪;8.缓冲稳压包;9.恒温水槽;10.接测量系统阀门;11.通大气阀门;12.接真空泵阀门

二、ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置

1. 仪器特点及外观

ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置是 DPCY-2C/2B 型饱和蒸气压测量装置的升级版,是将饱和蒸气压测量装置中的抽真空系统、稳压调压系统、真空测压系统、样品体系控温系统、平衡管(等位计)、冷却系统、气路连接系统进行内部高度集成的新型饱和蒸气压测量装置。结构更加紧凑,面板操作简洁,效率更高,稳定性更好,如图 2-2-3 所示。

2. 操作说明

(1) 装样。先将干净的平衡管盛样球 a 加热,赶出一部分空气,从平衡管上口用滴管加入待测样品异丙醇液体,平衡管自冷却时即可将样品液体吸入。重复操作使样品装至 a 球的 2/3 体积处、b 球和 c 球的 1/2 体积处,保证与 b、c 球相连的 U 形双管部分有液体。

(2) 连接系统。仪器说明详见附录 ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置。

将装入样品的玻璃平衡管(等位计)与真空系统连接好(玻璃弯头),并用十字夹将平衡管夹好,保持垂直状态,水浴浸没 d 球。将循环水用硅胶管接入后面板的循环水嘴。左边的水嘴为进水,右边水嘴为出水。

(3) 恒温水浴温度设置。打开总电源开关,调整前面板左方的水槽控制的“设置”键,看到屏中光标闪烁,按“增加/停止”键,数字直到目标值,再按“移位/加热”键,光标会在相应的位置间移动,依次设置各位数字,达到目标温度数值,再按“设置”键,即可退出设置程序,此时按下“移位/加热”键,就进入加热程序,此时加热指示灯(绿灯)亮。

(4) 系统检漏。

①当水浴“当前温度”与“目标温度”一致时,将放气阀置于“开”的位置,(向左旋转到底,不动为止),调压阀置于“开”的位置(向左旋转到底,不动为止),此时系统与大气连

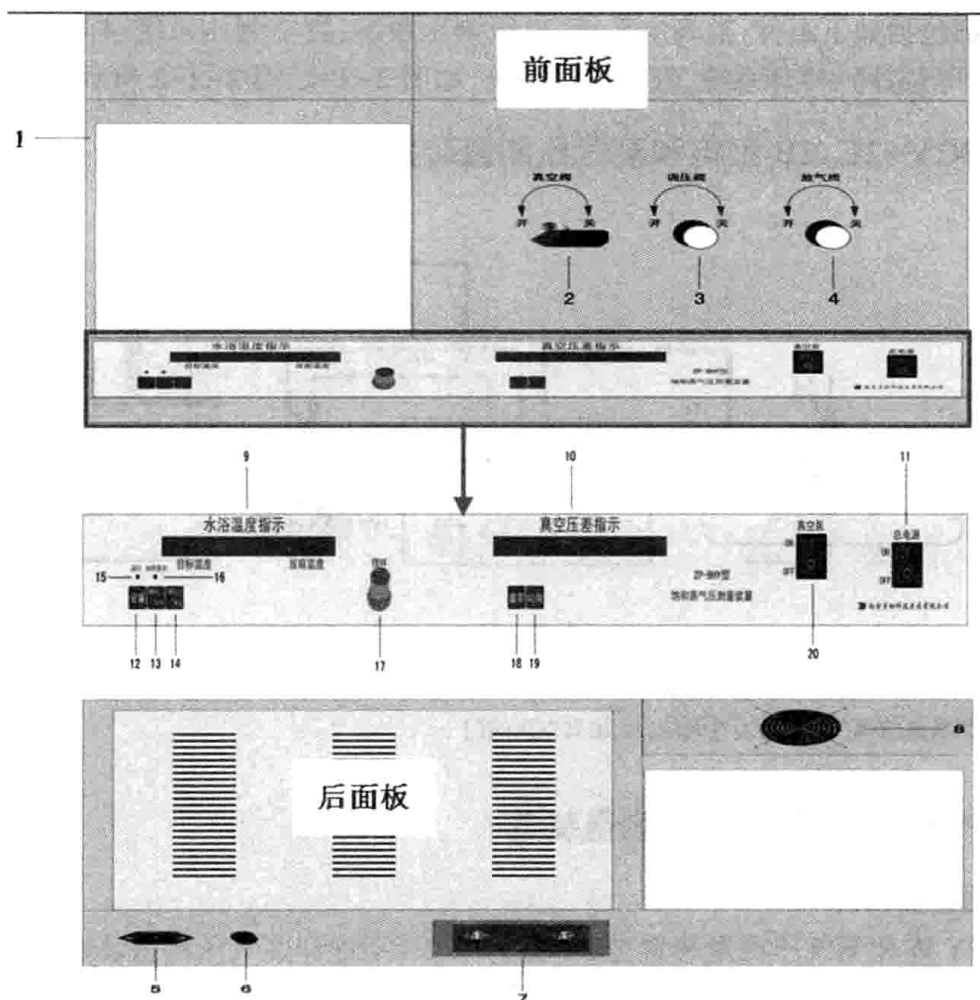


图 2-2-3 ZP-BHY 饱和蒸气压测量装置

1. 恒温槽; 2. 真空阀; 3. 调压阀; 4. 放气阀; 5. 电源插座; 6. 保险丝盒; 7. 循环水嘴; 8. 风扇; 9. 水浴温度指示窗口; 10. 真空压显示窗口; 11. 总电源开关; 12. 水浴目标温度设置键; 13. 移位加热复用键; 14. 增加停止复用键; 15. 运行指示灯; 16. 加热指示灯; 17. 搅拌速度调节钮; 18. 真空压差置零键; 19. 压差显示切换键; 20. 真空泵电源开关

通, 将前面板“置零”键按下, 真空压显示窗口数值显示此时的大气压数值, 约为“101.00 kPa”左右。记录此数值为 $p_{\text{大}}$ 。

② 打开真空泵的电源开关, 将真空阀置于“开”的位置, 放气阀置于“关”的位置(向右旋转到底, 不动为止), 此时观察到显示屏为真空压上升, 观察等位计内样品排除气泡情况, 使气泡以一个接一个的速度排出, 若气泡排放速度过快或过慢, 则用调压阀的“大”“小”进行调整, 控制气泡不要冲出等位计。排气过程中真空压上升, 待真空压在 1 min 左右基本不变而在某一数值上下波动时, 可以认为等位计中的空气已被排空, 这时可以关闭“真空阀”, 再关闭真空泵电源。

③ 观察真空压显示窗口数值变化, 如果系统漏气, 则真空压显示窗口数值逐渐变小。此时需细致分段检查, 寻找出漏气部位。最可能的漏气部位是等位计与冷凝管磨口玻璃塞的连接部位, 如果是这里卸下涂抹真空脂消除即可。

(5) 测量。

① 确认系统不漏气后, 将“调压阀”向右旋转, 使气泡消失, 观察等位计“U”形部分的

液面高度,如右液面高就调“放气阀”,缓慢右旋转,直到等位计“U”形部分的液面高度一致。如左液面高,就调整“调压阀”,缓慢左旋转,直到等位计“U”形部分的液面高度一致。等位计“U”形部分液面高度一致时,记下此时的真空压显示窗口数值 $p_{\text{测}}$ 。重复调整“调压阀”,使液面不平,然后如上述步骤调平,再次记下此时的真空压显示窗口数值,每个温度记下三个数值取平均。

②不同温度蒸气压的测定。用上述方法测定 6 个不同温度的异丙醇的蒸气压,要求每个温度间隔为 5K。

③实验数据测定结束,应调节“放气阀”置于“开”的位置使系统先缓慢地通大气,再调节“真空阀”置于“开”,使真空泵通大气。再关掉仪器电源。

实验三 溶液偏摩尔体积的测定

一、目的要求

- (1) 学习溶液偏摩尔体积的测定方法。
- (2) 测定乙醇—水溶液中各个组分的偏摩尔体积。
- (3) 掌握用比重瓶测定溶液密度的方法。
- (4) 理解偏摩尔量的物理意义。

二、实验原理

在多组分体系中,某组分 B 的偏摩尔量 $X_{B,m}$ 的定义为

$$X_{B,m} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C (C \neq B)} \quad (1)$$

在温度 T 、压力 p 不变的 A、B 两组分溶液中,如 A 组分的物质量为 n_A , B 组分的物质量为 n_B , 则溶液的任何广度性质 X 可表示为

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} dn_B \quad (2a)$$

$$dX = X_A dn_A + X_B dn_B \quad (2b)$$

积分上式,得:

$$X = n_A X_A + n_B X_B \quad (3)$$

$$\text{在此二组分体系中,有 } V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}, V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} \quad (4)$$

则体系总体积

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad (5)$$

将(5)式两边同除以溶液质量 W 得:

$$\frac{V}{W} = \frac{W_A}{M_A} \cdot \frac{V_A}{W} + \frac{W_B}{M_B} \cdot \frac{V_B}{W} \quad (6)$$

$$\text{令 } \frac{V}{W} = \alpha, \frac{V_A}{M_A} = \alpha_A, \frac{V_B}{M_B} = \alpha_B, w_A = \frac{W_A}{W}, w_B = \frac{W_B}{W} \quad (7)$$

则式(7)中 α 是该二组分溶液的比容; α_A, α_B 分别为组分 A、B 的偏质量体积。 w_A, w_B 分别是组分 A、B 的质量分数。将 $\alpha, \alpha_A, \alpha_B$ 分别代入(6)式可得:

$$\alpha = w_A \alpha_A + w_B \alpha_B = (1 - w_B) \alpha_A + w_B \alpha_B \quad (8)$$

将(8)式对 w_B 微分:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial w_B} = -\alpha_A + \alpha_B \quad \text{即} \quad \alpha_B = \alpha_A + \frac{\partial \alpha}{\partial w_B} \quad (9)$$

将(9)代回(8),整理得:

$$\alpha_A = \alpha - w_B \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial w_B}; \quad \alpha_B = \alpha + w_A \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial w_B} \quad (10)$$

所以,通过实验求出不同浓度溶液的比容 α ,作 $\alpha \sim w_B$ 关系图,得图 2-3-1 曲线 CC' 。如欲求 M 浓度溶液中各组分的偏摩尔体积,可在 M 点作切线,此切线在两边的截距 EN 和 $E'N'$ 即为 α_A 和 α_B ,再由关系式(7)就可求出 V_A 和 V_B 。

本实验采用此原理测定乙醇—水溶液中各组分的偏摩尔体积。此外,也可以按其他的处理数据原理来测定水—氯化钠溶液体系的偏摩尔体积。

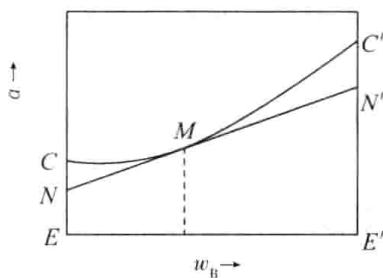


图 2-3-1 比容—质量分数关系

三、仪器药品

仪器:超级恒温槽 1 台、电子分析天平(公用)1 台、5mL 比重瓶 3 个、50mL 磨口三角瓶 6 套、250mL 烧杯 2 只、玻璃胶头滴管若干。

药品:无水乙醇(分析纯)、高纯水。

四、操作步骤

1. 溶液配制

分别准确称取适量的无水乙醇、高纯水(经加热沸腾冷却至室温)或重蒸馏水于磨口三角瓶中,配制含乙醇质量分数 $w_{\text{乙醇}}$ 约为 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 的乙醇水溶液,每份溶液总体积不多于 50mL。配好后旋紧塞子,以防挥发。

2. 调节恒温槽温度

调节恒温槽温度为 $25.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ (或高于室温 $3 \sim 5^\circ\text{C}$)。

3. 测定乙醇水溶液的密度。

(1) 比重瓶体积的测定。将比重瓶(见图 2-3-2)洗净烘干,称空瓶重。用滴管将高纯水注入比重瓶中,盖上毛细管瓶塞,注意瓶内不能有气泡。将比重瓶小心地浸入恒温槽中,恒温 15 min,用滤纸迅速将瓶塞毛细管口外的液体吸去(此时还应保证液体充满毛细管),取出比重瓶并用滤纸擦干。准确称重(精确至 $\pm 0.2\text{mg}$)。根据水的密度值计算比重瓶的体积。

(2) 乙醇水溶液密度的测定。用待测的乙醇水溶液荡洗比重瓶三次,然后按比重瓶体积的测定方法测定步骤 1 中配制的每份溶液的密度。每个样品平行测 2~3 次。

五、注意事项

(1) 恒温时间一定要不少于 15 min,确保比重瓶内液体恒温,且恒温槽温度要高于室



图 2-3-2 比重瓶

温 $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 称量前要把比重瓶外的液体擦干,用手持比重瓶的颈部,不可抓瓶体,擦水和称量操作要迅速。

(3) 实验中配制溶液要用煮沸的高纯水或新制备的重蒸馏水,以保证除去溶解在水中的气体。

(4) 溶液现配现用,配制好的溶液应保持盛装溶液的瓶口密封。

六、数据记录与处理

1. 原始数据记录

将实验过程中获得的数据填入表 2-3-1 中,并记录恒温槽温度和实验室的大气压强数值。

表 2-3-1 原始实验数据表

恒温槽温度: _____ $^{\circ}\text{C}$ 大气压强: _____ MPa

编号	$W_{\text{三角瓶/g}}$	$W_{\text{三角瓶+乙醇/g}}$	$W_{\text{三角瓶+乙醇+水/g}}$	$W_{\text{乙醇}}$	W_0/g	W_1/g	W_2/g
1							
2							
3							
4							
5							
6							

在表 2-3-1 中, W_0 为空比重瓶重; W_1 为盛满纯水并恒温后比重瓶的总重量; W_2 为盛满待测样品并恒温后比重瓶的总重量。

2. 数据处理

(1) 根据 25℃ 时水的密度和表 2-3-1 中的实验数据, 求出比重瓶的容积。

(2) 根据公式 $\rho = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \rho_1$ 计算待测液体的密度 ρ , 其中, ρ_1 为实验温度下纯水的密度; ρ 为实验温度下待测样品的密度。

(3) 计算实验条件下各溶液的比容, 并将计算结果填入自行设计的实验数据处理表中。

(4) 以比容为纵轴、乙醇的质量分数为横轴作图, 在乙醇质量分数 0.3 处作切线与两纵轴相交, 即可求出 $\alpha_{\text{水}}$ 和 $\alpha_{\text{乙醇}}$ 。

(5) 求含乙醇质量分数 0.3 的溶液中各组分的偏摩尔体积及 1000g 该溶液的总体积。

七、思考题

(1) 查阅资料了解比重瓶的种类。使用比重瓶应注意哪些问题?

(2) 为提高溶液密度测量的精度, 请提出改进本实验的合理建议。

(3) 影响实验结果准确度的主要因素有哪些?

(4) 试讨论引起水的摩尔体积与偏摩尔体积之间差别的原因。

参考文献

[1] 天津大学. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.

[2] 山东大学. 基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[3] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

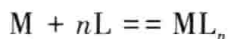
实验四 配合物组成及稳定常数的测定

一、目的要求

- (1) 用分光光度法测定配合物的组成及稳定常数。
- (2) 掌握测量原理和分光光度计的使用方法。

二、实验原理

溶液中金属离子 M 和配位体 L 可以形成 ML_n 配合物,其反应式为



当达到配合平衡时

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (1)$$

式中: K ——配合物稳定常数;

$[M]$ ——金属离子浓度;

$[L]$ ——配位体浓度;

$[ML_n]$ ——配合物浓度;

n ——配位数。

在维持金属离子及配位体浓度之和($[M] + [L]$)不变的条件下,改变 $[M]$ 及 $[L]$,则当 $[L]/[M] = n$ 时,配合物浓度达到最大。如果在某可见光波长区域,配合物 ML_n 有强烈吸收,而金属离子 M 及配位体 L 几乎不吸收,则可用分光光度法测定配合物组成及配合物稳定常数。

根据朗伯—比尔定律,入射光强 I_0 与透射光强 I 之间有下列关系:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (2)$$

令

$$A = -\ln \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (3)$$

式中: A ——吸光度;

ε ——吸光系数,对于一定溶质、溶剂及一定波长, ε 是常数;

d ——样品溶液厚度;

c ——样品浓度;

I/I_0 ——透射比。

三价 Fe^{3+} 离子与铁钛试剂 $[C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2]$ 在不同 pH 的溶液中形成不同配位

数(不同颜色)的配合物。在保持溶液 pH 值不变的条件下,采用浓比递变法测定配合物组成。在维持 Fe^{3+} 离子和铁钛试剂浓度之和不变的条件下,配制一系列不同组成的溶液,在最大吸收波长下,用分光光度计测得各溶液的吸光度 A 。作吸光度 $A \sim [\text{M}]/([\text{M}] + [\text{L}])$ 曲线图,曲线极大值所对应的溶液组成即为配合物的组成。配合物溶液在实验浓度范围内符合比耳定律。

设 $x_{\max}$ 为吸光度 $A \sim [\text{M}]/([\text{M}] + [\text{L}])$ 曲线极大值所对应的组成,即

$$x_{\max} = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}] + [\text{L}]} \quad (4)$$

$$n = \frac{[\text{L}]}{[\text{M}]} = \frac{1 - x_{\max}}{x_{\max}} \quad (5)$$

由式(5)确定配合物组成之后,根据下述方法可以确定配合物稳定常数。设开始时金属离子浓度 $[\text{M}]$ 和配位体浓度 $[\text{L}]$ 分别为 a 和 b ,而达到配合平衡时配合物浓度为 c ,则

$$K = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \frac{c}{(a-c)(b-nc)^n} \quad (6)$$

在两个不同的 $[\text{M}] + [\text{L}]$ 总浓度下,作两条吸光度 A 对 $[\text{M}]/([\text{M}] + [\text{L}])$ 的曲线(如图 2-4-1 所示),在两条曲线上找出吸光度 A 相同的两点,作横轴的平行线 AB 交曲线 I、

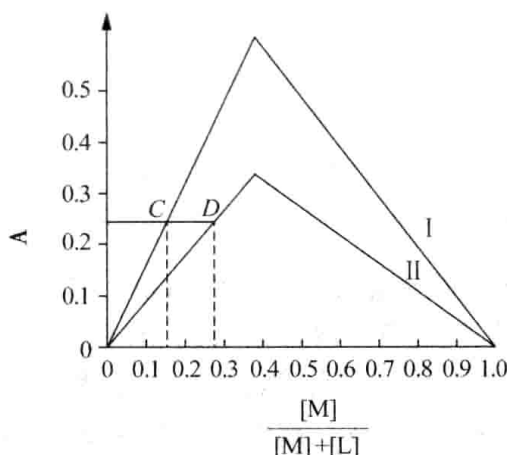


图 2-4-1 吸光度 $A \sim [\text{M}]/([\text{M}] + [\text{L}])$ 曲线

II 于 C, D 两点,此两点所对应的溶液的配合物浓度 $[\text{ML}_n]$ 应相同。设对应于两条曲线的起始金属离子浓度 $[\text{M}]$ 及配位体浓度 $[\text{L}]$ 分别为 a_1 和 b_1 和 a_2 和 b_2 ,则

$$\begin{aligned} K &= \frac{c}{(a_1 - c)(b_1 - nc)^n} \\ &= \frac{c}{(a_2 - c)(b_2 - nc)^n} \end{aligned} \quad (7)$$

解式(7),得到配合物浓度 c ,进而由式(6)得到配合物稳定常数 K 。

三、仪器药品

仪器:WFJ72 型分光光度计 1 台、比色池 1 套、5 mL、10 mL 吸量管各 2 支、pH 试纸、

镜头纸、50 mL 容量瓶 11 个。

药品: $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钛铁试剂(1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠)溶液、pH 值为 4.6 的醋酸—醋酸铵缓冲溶液。

四、操作步骤

(1) 按 1L 溶液含有 100 g 醋酸铵及 100 mL 冰醋酸, 配制醋酸—醋酸铵缓冲溶液 250 mL。

(2) 用 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钛铁试剂溶液, 按表 2-4-1 配制待测溶液样品, 然后依次将各样品加水稀释至 50 mL。测定任一样品溶液的 pH 值。

表 2-4-1 配合物溶液配制

溶液编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V(\text{Fe}^{3+} \text{ 溶液})/\text{mL}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V(\text{ 钛铁溶液})/\text{mL}$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$V(\text{ 缓冲溶液})/\text{mL}$	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$V(\text{ 溶液总体积})/\text{mL}$	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

(3) 将 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液和 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钛铁试剂稀释一倍, 按步骤(2)配制第二组待测溶液样品, 测定任一样品溶液的 pH 值。

(4) 用 2 cm 比色池测定配合物的最大吸收波长。以蒸馏水为空白, 用 5 号溶液测定不同波长下的吸光度 A (540 ~ 630 nm 波长范围, 间隔 10 nm), 找出最大吸光度所对应的波长 λ_{max} 。每次改变波长时, 必须重新校正光度计的“0”和“100%”。

(5) 在选定的最大吸收波长 λ_{max} 下测定第一组和第二组溶液的吸光度。

五、实验注意事项

- (1) 轻轻旋动分光光度计的“0”“100%”和波长选择旋钮, 以防损坏仪器。
- (2) 每次测量时, 必须重新校正光度计的“0”和“100%”。
- (3) 实验中应使用同一厚度比色池进行测量。操作时手拿比色池毛面, 实验完毕后将其擦干放入盒内。

六、数据处理

(一) 实验记录

将实验数据及数据处理结果列表(见表 2-4-2)。

表 2-4-2 第一(二)组配合物溶液实验数据

溶液编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
吸光度 $A(I)$											
吸光度 $A(II)$											
Fe^{3+} 溶液浓度 $/(10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0 (0)	0.4 (0.2)	0.8 (0.4)	1.2 (0.6)	1.6 (0.8)	2.0 (1.0)	2.4 (1.2)	2.8 (1.4)	3.2 (1.6)	3.6 (1.8)	4.0 (2.0)
钛铁溶液浓度 $/(10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4.0 (2.0)	3.6 (1.8)	3.2 (1.6)	2.8 (1.4)	2.4 (1.2)	2.0 (1.0)	1.6 (0.8)	1.2 (0.6)	0.8 (0.4)	0.4 (0.2)	0 (0)
$[M]/([M]+[L])$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

(二) 实验数据处理

(1) 绘制如图 2-4-1 所示的两组溶液吸光度 A 对 $[M]/([M]+[L])$ 的曲线, 从两组数据所连成线段的交点得到最大吸光度对应的 $x_{\max}$ 值, 由公式(5) 计算配位数 n (取整数)。

(2) 在图中 $A \approx 0.3$ 处作平行线交两曲线于 C, D 两点, 求两点所对应的溶液组成 (即求出 a_1 和 b_1 和 a_2 和 b_2 的值)。

(3) 由公式(7) 计算配合物浓度 c , 由公式(6) 计算配合物稳定常数 K 。

七、讨论思考题

(1) 为什么要控制溶液的 pH 值?

(2) 为什么在吸光度 A 对 $[M]/([M]+[L])$ 的两条曲线上, 吸光度相同的两点所对应的配合物浓度相同?

(3) 在什么条件下才能用本实验的方法测定配合物组成和稳定常数?

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 南京大学化学化工学院. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [3] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [4] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

附录 WFJ72 型分光光度计的使用

WFJ72 型分光光度计的面板如图 2-4-2 所示。

WFJ72 分光光度计的使用方法如下。

(1) 接通电源开关, 仪器预热 20 min。按“测试方式”(MODE) 键, 将测试方式设置为吸光度方式 (详见 WFJ72 分光光度计使用手册)。

(2) 用波长调节按钮将波长调节到将要使用的分析波长位置上 (每次重新调节波长后, 都要重新校正 100%)。

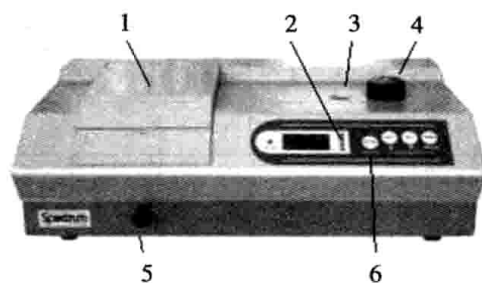


图 2-4-2 WFJ72 可见分光光度计

1. 样品室; 2. 测试方式显示灯; 3. 波长显示; 4. 波长调节; 5. 比色皿架拉杆; 6. 显示器和操作面板

(3) 打开样品室盖, 将参比溶液(如蒸馏水)置于一比色池中, 放入第一个槽位, 将待测溶液置于另一比色池中, 放入其他槽位, 盖上样品室盖。

(4) 将参比溶液(如蒸馏水)推入光路中, 按“100%T”键调整零 ABS。

(5) 将待测溶液推入光路中, 此时显示器上所显示的数值即为待测溶液的吸光度。

实验五 双液系气—液平衡相图

一、目的要求

- (1) 掌握相律和相图的基本概念, 绘制双液系的气—液平衡相图。
- (2) 掌握测定二元溶液的沸点及正常沸点的方法。
- (3) 学会运用折光率确定双液系气—液平衡两相组成的方法。

二、实验原理

1. 气—液相图

由纯物质混合而成的二组分体系称为双液系。两个组分若能按任意比例互相溶解, 称为完全互溶双液系。液体的沸点是指液体的蒸气压与外界压力相等时的温度。在一定的外界压力下, 纯液体的沸点有其确定值。但双液系的沸点不仅与外界压力有关, 而且与两种纯液体的相对含量有关。

根据相律 $F = C - P + 2$ (其中: F 为自由度; C 是独立组分数; P 为相数), 因此, 一个气—液共存的二组分体系, 其自由度为 2。只要任意再确定一个变量, 整个体系的存在状态就可以用二维图形来描述。例如, 在一定温度下, 可以画出体系的压力 p 和组分含量 x 的关系图; 若体系的压力确定, 则可作温度 T 对 x 的关系图。这就是相图。在 $T \sim x$ 相图上, 有温度、液相组成和气相组成三个变量。当自由度为 1 时, 一旦设定某个变量, 则其他两个变量必有相应的确定值。图 2-5-1 是苯—甲苯体系的温度—组成相图。苯与甲苯这一双液系基本上接近于理想溶液。然而绝大多数实际体系与拉乌尔 (Raoult) 定律有一定偏差。偏差不大时, 温度—组成相图与图 2-5-1 相似, 溶液的沸点仍介于两纯物质的沸点之间。但是, 有些体系的偏差很大, 以至其相图将出现极值。正偏差很大的体系在温

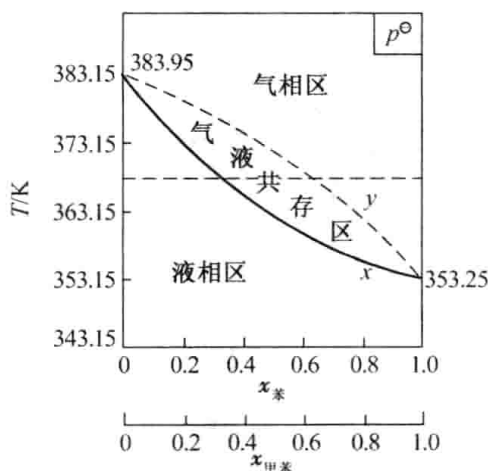


图 2-5-1 苯—甲苯体系的温度—组成相图

度—组分相图(图 2-5-2a)上呈现极小值,负偏差很大时(图 2-5-2b)则会有极大值。这样的极值点称为恒沸点,该点的气、液两相的组成相同。例如, $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 体系的最高恒沸点在标准状态 $p^\ominus$ 时为 108.5°C , 恒沸物的组成含 HCl 20.242%。

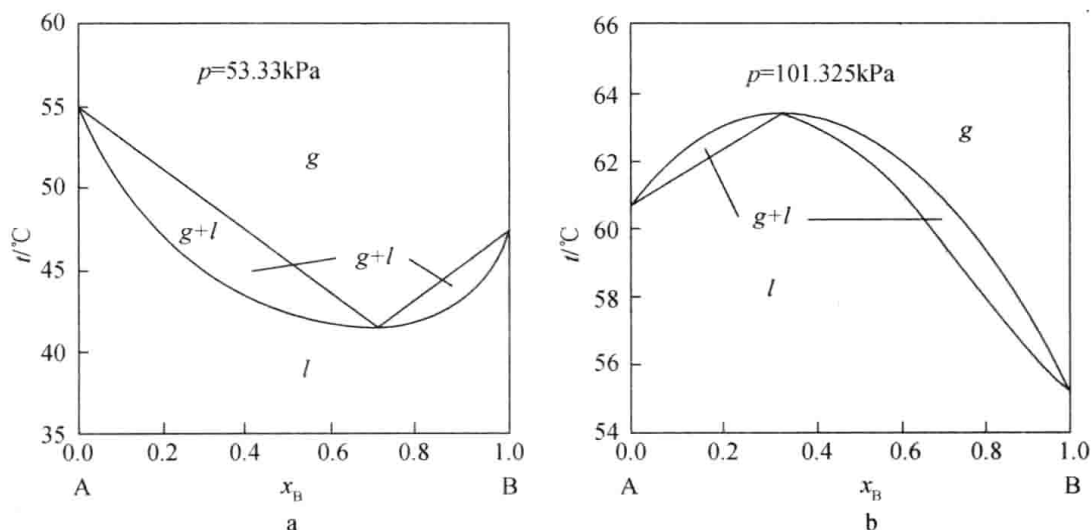


图 2-5-2 有正(负)偏差的双液系温度—组成相图

通常,测定一系列不同配比溶液的沸点及气、液两相的组成,就可以绘制气—液体系的相图。压力不同时,双液系相图将略有差异。实验中要求将外界压力校正到 101.325kPa 。

2. 沸点测定仪

溶液的沸点可以用沸点仪来测定。沸点仪有多种类型,各种沸点仪的具体构造虽各有特点,但其设计都力图保证正确测定沸点、便于取样分析、防止过热及避免分馏等方面。本实验所用沸点仪如图 2-5-3 所示。这是一只带回流冷凝管的长颈圆底烧瓶。冷凝管

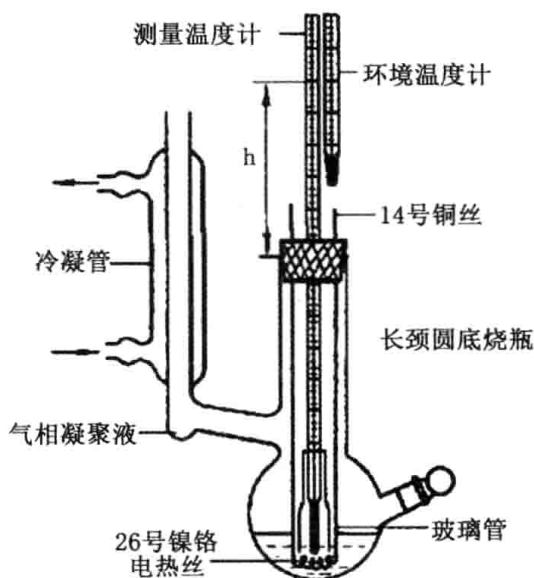


图 2-5-3 沸点仪

底部有一半球形小室,用以收集冷凝下来的气相样品。电流经变压器和粗导线通过浸于溶液中的电热丝,这样既可减少溶液沸腾时的过热现象,还能防止暴沸。小玻璃管有利于降低周围环境对温度计读数可能造成的波动。还可以采用高精度数字温度测定仪代替玻璃汞温度计来测定温度。

3. 组成分析

本实验的二组分双液系选用的环己烷和乙醇,两者折光率相差较大,而折光率测定又只需要少量样品,所以,通过折光率—组成工作曲线来获得环己烷—乙醇气液平衡体系的气相与液相的组成。实验样品的折光率数据使用阿贝(Abbe)折光仪测定,阿贝折光仪的原理及使用详见本实验附录。

三、仪器药品

仪器:沸点仪 1 只、数字精密温度测量仪 1 台(或水银玻璃温度计 0~100℃ 分度值 0.1℃、50~100℃、分度值 0.01℃ 各 1 支)、数字精密稳流电源(500VA、0~2A) 1 台、Abbe 折光仪(棱镜恒温) 1 台、超级恒温水浴 1 台、烧杯(50mL、250mL) 各 1 只、磨口带塞三角瓶(50mL) 9 只、玻璃漏斗(直径 5cm) 1 只、长、短滴管各 12 支。

药品:环己烷(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)、蒸馏水。

四、操作步骤

1. 工作曲线绘制

(1) 配制环己烷质量分数为 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80 和 0.90 的环己烷—乙醇溶液各 10mL。计算所需要环己烷、乙醇的质量,并用分析天平准确地称量。为避免样品挥发带来的误差,称量尽可能迅速。各个溶液的确切组成按实际称取样结果精确计算。

(2) 将阿贝折光仪与超级恒温槽相连,调节恒温槽的温度设置,使阿贝折光仪上的温度计读数保持在某一确定值(为适应季节的变化,通常可选择为 20℃, 25℃, 30℃, 35℃ 等)。然后,分别测定上述 9 个溶液以及乙醇和环己烷的折光率。

(3) 用直角坐标纸手工绘制(或用计算机及相应软件)不同温度下的折光率—组成工作曲线。

上述实验步骤可根据实验学时数和具体要求选做,在后续处理实验数据时可直接采用实验室事先已绘制好的折光率—乙醇(环己烷)组成工作曲线(或采用相关文献数据)。

2. 安装沸点仪

如图 2-5-3 所示,将已洗净、干燥的沸点仪安装好。检查带有温度计(或温度传感器)的塞子是否塞紧。电热丝要靠近烧瓶底部的中心。温度计水银球或温度传感器端部的位置应处在沸点仪下部加(取)液体的支管之下,高于电热丝 2 cm 以上。

3. 测定无水乙醇的沸点

借助玻璃漏斗由支管加入无水乙醇 25mL。需要注意的是,电热丝应完全浸没于溶液中。精密温度测量仪的传感器端部浸入液面 1mm(按仪器使用说明书要求),若使用精密汞玻璃温度计测温时,应使液面达到温度计水银球的中部。打开冷却水,接通电源。由小

到大调整数字精密稳流电源的电流使溶液缓慢加热。液体沸腾后,再调节电流和冷却水流量,使蒸气在冷凝管中回流的高度保持在 1.5cm 左右。精密温度测量仪(或测温温度计)的读数稳定后应再维持 3~5min 以使体系达到平衡。在这一过程中,不时将冷凝管下部小球中凝聚的液体倾入烧瓶。记下此时平衡体系的大气压和温度(沸点)的数值。

4. 取样及折光率的测定

断开加热丝电源。用干燥的长滴管自冷凝管口伸入小球部位,吸取其中的冷凝液体即体系平衡时气相的样品,用另一支干燥滴管由蒸馏烧瓶的侧磨口吸取圆底烧瓶内的溶液即体系平衡时液相的样品均约 1mL。分别迅速滴在阿贝折光仪的毛玻璃上进行样品折光率测定。

5. 系列环己烷—乙醇溶液和环己烷的沸点及折光率的测定

按上述步骤和表 2-5-1 的药品添加量,逐一分别测定不同组成溶液的沸点及气液两相样品的折光率(添加药品顺序为 1→4;12→5)。需要注意的是,测定环己烷(或乙醇)的沸点前,必须将沸点仪洗净并充分干燥。实验结束前用所测实验原始数据绘制沸点—组成草图,与文献值比较后决定是否有必要重新测定某些数据。

表 2-5-1 原始数据记录表

恒温槽温度:_____气压:_____

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
环己烷体积分数	1.00	0.95	0.87	0.74	0.55	0.50	0.42	0.32	0.24	0.16	0.11	0
$V_{\text{环己烷}}/\text{mL}$	40	40	40	40	30	25	18	12	8	5	3	0
$V_{\text{乙醇}}/\text{mL}$	0	2	6	14	25	25	25	25	25	25	25	25
n_g												
n_g 平均值												
n_l												
n_l 平均值												
$t_{\text{沸点}}$												

五、注意事项

- (1) 沸点仪在未加入液体样品前不能通电。
- (2) 实验过程中,保证沸点仪的各个塞子密封良好,避免气体溢出挥发。
- (3) 应该用两支干燥的滴管分别取气相和液相的样品。
- (4) 测折光率应尽量快,否则样品挥发后测不出结果。

(5) 采用玻璃温度计测温度时,温度计的水银球放在气、液相各一半处,若采用精密温度测量仪时其温度传感器的顶端部应浸入液体 1mm 左右为宜。

(6) 当采用数字精密温度测定仪测定纯乙醇、环己烷沸点有偏差,且在排除试剂有问题时,应考虑对数字精密温度测定仪进行校正。实验者应请实验室负责教师进行适当处理。

六、数据记录与处理

1. 沸点温度校正

采用精密玻璃汞温度计测沸点时,需要对实验测得值作压力校正和露茎校正,必要时还要做零点和刻度校正,方法详见本实验参考文献[2]的相关内容。

2. 实验原始数据的记录

实验的原始数据记录在表 2-5-1 原始数据记录表中。

3. 乙醇—环己烷体系气液相的组成确定及相图的绘制

根据折光仪的工作温度,从对应的折光率—组成工作曲线中查得样品的组成。将乙醇、环己烷以及系列溶液的沸点和气、液两相组成列表并绘制环己烷—乙醇的温度—组成相图。从图上确定最低恒沸点和恒沸组成。

4. 相关文献数据

(1) 环己烷—乙醇体系的温度—组成相图见图 2-5-4。

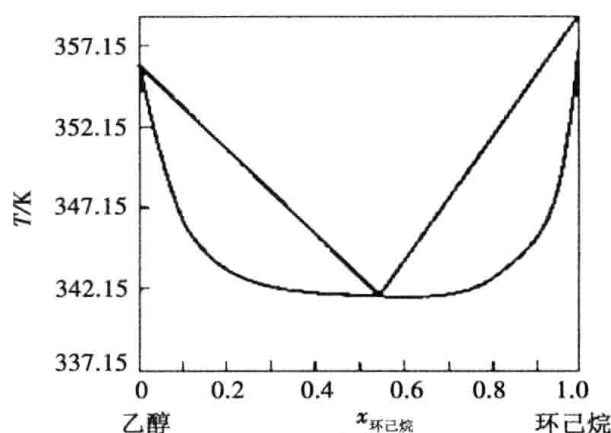


图 2-5-4 环己烷—乙醇体系的温度—组成相图

(2) 环己烷—乙醇体系恒沸点数据见表 2-5-2。

表 2-5-2 101.325kP 压力下的环己烷—乙醇体系恒沸点

沸点/℃	乙醇质量分数	$x_{\text{环己烷}}$
64.9	0.400	/
64.8	0.292	0.570
64.8	0.314	0.545
64.9	0.305	0.555

(3) 环己烷—乙醇体系的折光率—组成关系见表 2-5-3。

表 2-5-3 25℃时环己烷—乙醇体系的折光率—组成关系

$x_{\text{乙醇}}$	$x_{\text{环己烷}}$	n_D^{25}
1.00	0.000	1.359 35
0.899	0.101	1.368 67
0.795	0.205	1.377 66
0.709	0.291	1.384 12
0.594	0.406	1.392 16
0.498	0.502	1.398 36
0.402	0.598	1.403 42
0.299	0.701	1.408 90
0.205	0.795	1.413 56
0.103	0.897	1.418 55
0.00	1.00	1.423 38

七、思考题

(1) 在测定恒沸点时, 溶液过热或出现分馏现象, 将使绘出的相图图形发生什么变化?

(2) 为什么工业上常生产质量分数 95% 酒精? 用精馏含水酒精的方法是否可能获得无水酒精?

(3) 试设计其他方法用以测定气—液两相组成, 并讨论其优缺点。

(4) 讨论本实验的主要误差来源。

参考文献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社. 2006.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社. 2004.
- [3] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社. 2003.
- [4] 天津大学. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社. 2009.

附录 阿贝折光仪

阿贝折光仪可直接用来测定液体的折光率, 定量地分析溶液的组成, 鉴定液体的纯

度。同时,物质的摩尔折射度、摩尔质量、密度、极性分子的偶极矩等也都可与折光率数据相关联,因此它也是物质结构研究工作的重要工具。折光率的测量,所需样品量少,测量精度高(折光率可精确到 1×10^{-4}),重现性好。所以阿贝折光仪是教学实验和科研工作中常用的光学仪器。

下面简要介绍阿贝折光仪的工作原理和使用方法。

一、基本原理

1. 折射现象和折光率

当一束光从一种各向同性的介质 m 进入另一种各向同性的介质 M 时,不仅光速会发生改变,如果传播方向不垂直于 m/M 界面,还会发生折射现象,如图 2-5-5 所示。根据史耐尔(Snell)折射定律,波长一定的单色光在温度、压力不变的条件下,其入射角 α_m 和折射角 β_M 与这两种介质的折光率 n (介质 M), N (介质 m) 有下列关系:

$$\frac{\sin \alpha_m}{\sin \beta_M} = \frac{n}{N} \quad (1)$$

如果介质 m 是真空,因规定 $N_{\text{真空}} = 1$,故

$$n = \frac{\sin \alpha_{\text{真空}}}{\sin \beta_M} \quad (2)$$

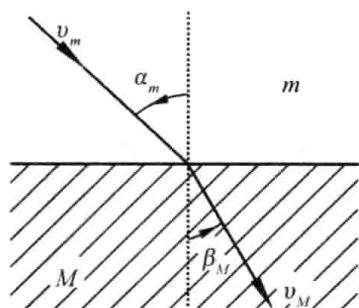


图 2-5-5 光在不同介质中的折射

n 称为介质 M 的绝对折光率。如果介质 m 为空气,则 $N_{\text{空气}} = 1.00027$ (空气的绝对折光率),因此

$$\frac{\sin \alpha_{\text{空气}}}{\sin \beta_M} = \frac{n}{N_{\text{空气}}} = \frac{n}{1.00027} = n' \quad (3)$$

n' 称为介质 M 对空气的相对折光率。因 n 与 n' 相差甚小,所以通常就以 n' 值作为介质的绝对折光率,但在精密测定时,必须校正之。折光率以符号 n 表示,由于 n 与波长有关,因此在其右下角注以字母表示测定时所用单色光的波长, $D, F, C, \dots$ 分别表示钠的 D (黄)线,氢的 F (蓝)线、 C (红)线等;另外,折光率又与介质温度有关,因而在 n 的左上角注以测定时的介质温度(摄氏温标)。例如, n_D^{20} 表示在 20°C 时该介质对钠光 D 线的折光率。

2. 阿贝折光仪测定液体介质折光率的原理

阿贝折光仪是根据临界折射现象设计的,如图 2-5-6 所示。试样 m 置于测量棱镜 P 的镜面 F 上,而棱镜的折光率 n_p 大于试样的折光率 n 。如果入射光 I 正好沿着棱镜与试

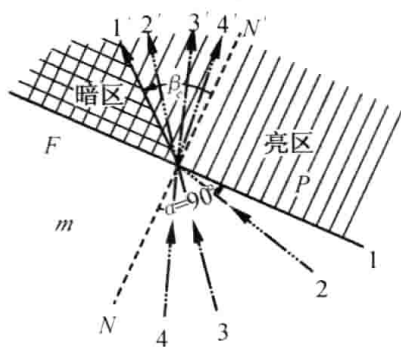


图 2-5-6 阿贝折光仪的临界折射

样的界面 F 射入, 其折射光为 I' , 入射角 $\alpha = 90^\circ$, 折射角为 β_c , 此即称为临界角, 因为再没有比 β_c 更大的折射角了。大于临界角的构成暗区, 小于临界角的构成亮区, 因此, β_c 具有特征意义, 根据(1)式可得:

$$n = n_p \frac{\sin \beta_c}{\sin 90^\circ} = n_p \sin \beta_c \quad (4)$$

显然, 如果已知棱镜 P 的折射率 n_p , 并且在温度、单色光波长都保持恒定值的实验条件下, 测定临界角 β_c 就能算出被测试样的折射率 n 。

3. 仪器结构

图 2-5-7a 是一种典型的阿贝折光仪的结构示意图, 图 2-5-7b 是它的外形图(辅助棱镜呈开启状态)。其中心部件是由两块直角棱镜组成的棱镜组, 下面一块是可以启闭的辅助棱镜, 其斜面是磨砂的, 液体试样夹在辅助棱镜与测量棱镜之间, 展开成一薄层。光由光源经反射镜反射到辅助棱镜, 磨砂的斜面发生漫射, 因而从液体试样层进入测量棱镜的光线各个方向都有, 从测量棱镜的直角边上方可观察到临界折射现象。转动棱镜组转轴的手柄, 调节棱镜组的角度, 使临界线正好落在测量望远镜视野的 X 形准丝交点上。由于刻度盘与棱镜的转轴是同轴的, 因此与试样折光率相对应的临界角位置通过刻度盘反映出来。刻度盘上的示值有两行, 一行是在以日光为光源的条件下将 β_c 值和 n_p 值直接换算成相当于钠光 D 线的折光率 n_D (1.3000~1.7000); 另一行为 0~95%, 它是工业上用折光仪测量固体物质在水溶液中浓度的标度, 通常用于测量蔗糖的浓度。为使用方便, 阿贝折光仪光源采用日光而不用单色光。日光通过棱镜时由于其不同波长的光的折射率不同, 因而产生色散, 使临界线模糊, 为此在测量望远镜的镜筒下面设计了一套消色散棱镜 (Amici 棱镜), 旋转消色手柄, 就可使色散现象消除。

二、使用方法

1. 仪器的安装

将折光仪置于靠窗的桌子上或普通白炽灯前, 但勿使仪器置于直接照射的日光下, 以避免液体试样迅速蒸发。用橡皮管将测定棱镜和辅助棱镜上保温夹套的进出口与超级恒温槽串接起来, 恒温温度以折光仪上的温度计读数为准, 一般选用 20°C , 0.1°C 或 25°C , 0.1°C 。

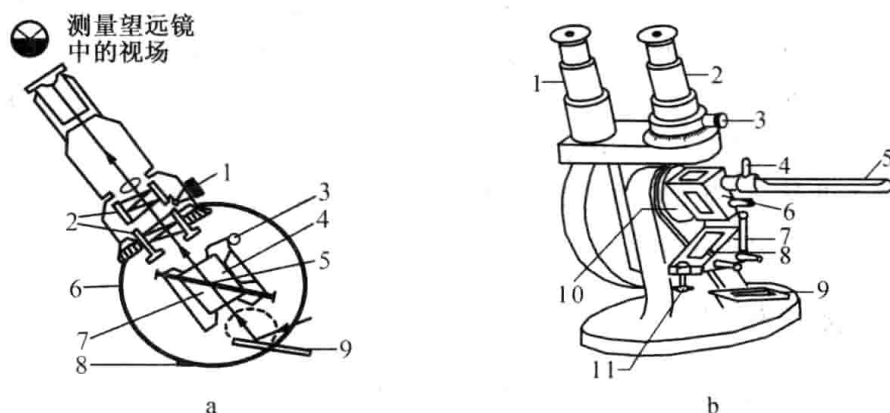


图 2-5-7 阿贝尔折光仪的构造及外形

a 图中:1.消色散手柄;2.消色散棱镜;3.温度计;4.测量棱镜;5.转轴;6.刻度盘;7.辅助棱镜;8.转动手柄;9.反射镜

b 图中:1.读数显微镜;2.测量望远镜;3.消色散手柄;4.恒温水入口;5.温度计;6.测量棱镜;

7.辅助棱镜;8.加液槽;9.反射镜;10.转轴;11.固定锁钮

2. 加样

松开锁钮,开启辅助棱镜,使其磨砂的斜面处于水平位置,用滴管滴加少量丙酮清洗镜面,促进难挥发的玷污物逸走。用滴管时注意勿使管尖碰触镜面。必要时可用擦镜纸轻轻吸干镜面,但切勿用滤纸。待镜面干燥后,滴加数滴试样于辅助棱镜的毛镜面上,闭合辅助棱镜,旋紧锁钮。若试样易挥发,则可在两棱镜接近闭合时从加液小槽中加入,然后闭合两棱镜,锁紧锁钮。

3. 对光

转动手柄,使刻度盘标尺上的示值为最小,于是调节反射镜,使入射光进入棱镜组,同时从测量望远镜中观察,使视场最亮。调节目镜,使视场准丝最清晰。

4. 粗调

转动手柄,使刻度盘上标尺上的值逐渐增大,直到观察到视场中出现彩色光带或黑色临界线为止。

5. 消色线

转动消色散手柄,使视场内呈现一个清晰的明暗临界线。

6. 精调

转动手柄,使临界线正好处在 X 形准丝交点上,若此时又呈现微色散,必须重调消色散手柄,使临界线明暗清晰。

7. 读数

为保持刻度盘的清洁,现在的折光仪一般都将刻度盘装在罩内,读数时先打开罩壳上方的小窗,使光线射入,然后从读数望远镜中读出标尺上相应的示值。由于眼睛在判断临界线是否处于准丝交点上时容易疲劳,为减小偶然误差,应转动手柄,重复测定三次,三个读数相差不能大于 0.0002,然后取其平均值。试样的成分对折光率的影响是极其灵敏的,由于玷污或试样中易挥发组分的蒸发,致使试样组分发生微小的改变,会导致读数不准确,因此测一个试样应重复取三次样,测定这三个样品的数据,再取其平均值。

8. 仪器校正

折光仪的刻度盘上的标尺的零点有时会发生移动,需加以校正。校正的方法是用一种已知折光率的标准液体,一般是用纯水,按上述的方法进行测定,将平均值与标准值比较,其差值即校正值。纯水的 $n_D^{25} = 1.3325$ 在 15°C 到 30°C 之间的温度系数为 $-0.0001/^\circ\text{C}$ 。在精密的测定工作中,须在所测范围内用几种不同折光率的标准液体进行校正,并画成校正曲线,以供测试时对照校核。常用标准液体折光率的有关数据见本书第四部分的物理化学实验常用数据表。

三、仪器的维护与保养

- (1) 仪器应放在干燥、空气流通和温度适宜的地方,以免仪器的光学零件受潮发霉。
- (2) 仪器使用前后及更换试样时,必须先清洗擦净折射棱镜的工作表面。
- (3) 被测液体试样中不可含有固体杂质,测试固体样品时应防止折射棱镜工作表面拉毛或产生压痕,严禁测试腐蚀性较强的样品。
- (4) 仪器应避免强烈振动或撞击,防止光学零件震碎、松动而影响精度。
- (5) 仪器不用时应用塑料罩将仪器盖上或放入箱内。
- (6) 使用者不得随意拆装仪器,如发生故障或达不到精度要求时,应及时送修。

实验六 Bi-Cd 二组分金属相图

一、目的要求

- (1) 掌握计算机控制金属相图(步冷曲线)实验装置的使用。
- (2) 用步冷曲线测绘 Bi-Cd 二组分金属相图。
- (3) 了解热分析法的测量技术。

二、实验原理

相图是将描述多(或单)组分多相体系处于相平衡时体系的温度、压力和组成等物理量的数量关系作图所得的图形。相图能反映出在一定的温度压力和组成时体系的相平衡情况(有几相平衡共存)。

相图制作有很多种方法,一般根据实验绘制。较常用的方法是观察一定组成的体系相变过程中的温度(或压力)和热效应的变化情况,从而确定体系的相变化关系,这其中最常用的方法有溶解度法和热分析法。对于二组分的凝聚体系,通常认为压力恒定,作温度—组成图。本实验用热分析法绘制二组分液—固 Bi-Cd 体系金属相图。热分析法所观察的是体系的温度与时间的关系。实验方法是先将体系加热熔融成均匀液相,然后让体系缓慢冷却,记录下温度随时间变化的曲线(可间隔一定时间记录温度,然后绘图;也可微机直接实时绘制,本实验由计算机采样,自动实时绘制),此曲线称为冷却曲线或步冷曲线。图 2-6-1 是一般冷却曲线的三种典型情况:Ⅰ为纯 A;Ⅱ为 B40%;Ⅲ为 B50%。

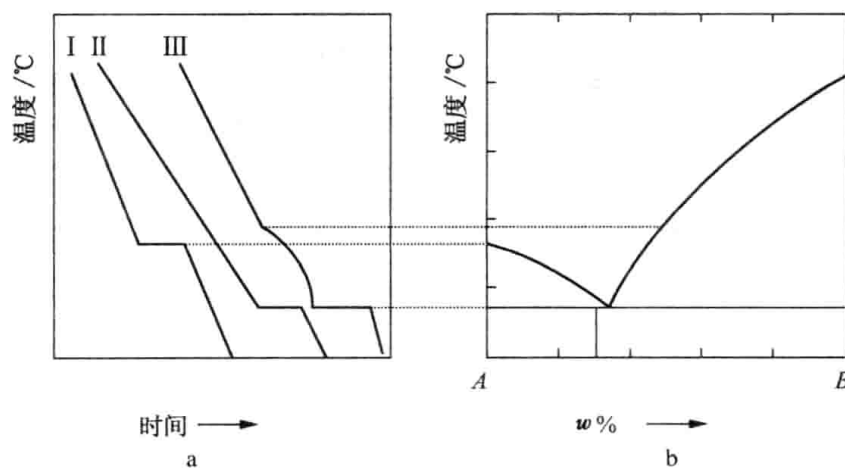


图 2-6-1 冷却曲线(a)与二组分金属相图(b)

图 2-6-1a 中直线代表体系温度连续均匀下降;转折点代表体系有固体析出并放热。若自由度不为零,则转折后温度继续下降;若自由度已经为零,则转折后由于冷却的热损失被放出的相变热抵消,冷却速度为零,即出现曲线的水平段。取一系列组成不同(通常

5~8 份)的二组分合金,测得其冷却曲线,并将相应的转折点连接起来即得二组分金属相图。如图 2-6-1b,这是相图中比较简单的具有最低共熔点混合物体系的一种,其他体系要复杂一些。本实验采用 ZR-HX 金属相图实验装置进行实验。ZR-HX 金属相图实验装置主要由 ZR-HX(4 通道)金属相图控温仪和 ZR-08 金属相图升降温电炉连接组成,用于测量金属物的步冷曲线和二元金属相图。ZR-HX 金属相图实验装置,有八个升降温电炉芯,液晶显示,数字 PID 控温,升温、保温功率数字可调,降温速度无级调速,读数时间 1~99 秒可调,键盘操作简捷方便等特点。其软硬件操作详见操作步骤。

三、仪器药品

仪器: ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)、计算机、打印机。

药品: 含镉 Cd 质量分数分别为 0.00, 0.25, 0.40, 0.75, 1.00 的 Bi-Cd 混合物密封不锈钢样品管 5 只。

四、操作步骤

1. 金属混合物样品管配置与装置连接

(1) 配制: 将不同质量分数的铋、镉混合物各 100g (Cd 质量分数分别为 0.00, 0.25, 0.40, 0.75, 1.00) 分别密封于 5 个不锈钢样品管中。

(2) 装置连接。

①按照图 2-6-2 ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)所示,将测定装置各部分连接起来。

②将需加热的样品管放入一炉眼中。

③将测温传感器置入不锈钢样品管中。

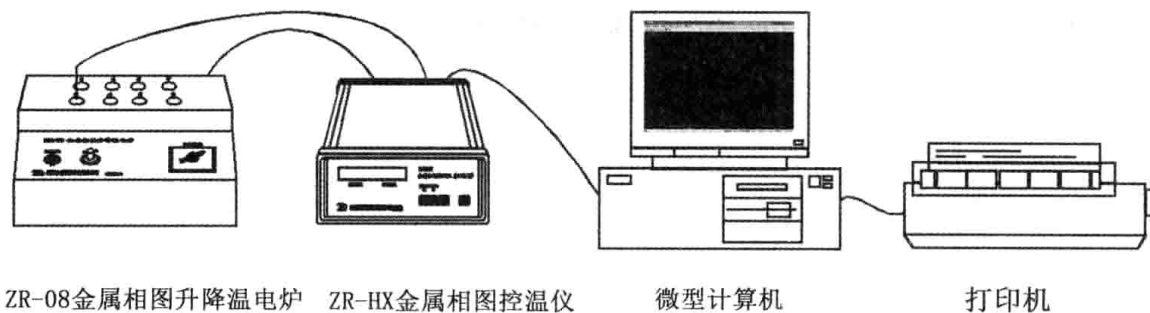


图 2-6-2 ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)

2. 参数设置

进行实验前,将仪器开启 2 min。设置好 ZR-HX 金属相图控温仪的各种参数,具体的参数设置方法有以下 4 个。

(1)“目标温度”用于设定要的加热温度,设定范围为 0.0 ~ 600.0 $^{\circ}\text{C}$ 。设置加热温度,一般设置的温度比实际要达到的温度低 30 $^{\circ}\text{C}$,如要达到 280 $^{\circ}\text{C}$,就设置 250 $^{\circ}\text{C}$ (电气加热热冲现象所致)。

通过移位/加热键,可选择欲改变的数值位;通过增加/停止键,可改变相应数位的数值;在默认状态时,通过该键,可关闭加热器。

T	a	r	g	e	t	:		x	x	x	.	x			°C
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

(2) “加热功率”用于设置加热功率,设定范围为 1%~100 % (不需调)。

H	e	a	t		u	p	:			x	x	x			%
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

(3) “保温功率”用于设置保温功率,设置范围为 1%~100 % (不需调)。

K	e	e	p		T	e	m	p	.	:	x	x	x		%
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

(4) “定时时间”用于设置提示时间,设置范围为 1~99 s。一般设置为 30 s。

A	l	a	r	m		T	i	m	e	:		x	x		s
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

3. 加热

ZR-08 金属相图升降温电炉共有八个加热器位置,“加热器选择旋钮”旋到“1”对应“加热器位置图”1,2,3,4。“加热器选择旋钮”旋到“2”对应“加热器位置图”5,6,7,8。通过 ZR-HX 金属相图控温仪的移位/加热键,可启动加热器。到达设定目标温度时,加热自动停止,热冲惯性还会使温度继续上升 30℃ 左右。通过 ZR-HX 金属相图控温仪的增加/停止键,可关闭加热器。

4. 样品冷却

加热自动停止热冲惯性使温度继续上升 30℃ 左右后,体系温度会在室温环境下自然冷却下降。冷却速度以 6~8K/min 为宜。当环境温度较低时,启动保温程序;若降温太慢,可启动风扇,但太慢在计划学时内会完不成实验。冷却太快,系统来不及达成相平衡,则所测实验数据不能完全代表相平衡结果,会造成偏差。

5. 装置软件操作说明

(1) 实验前设置命令。

- ① 连接设备与电脑的数据线,打开设备电源开关。
- ② 启动软件,或点击“文件”——>“新建”命令,创建“新建步冷曲线文档”。
- ③ 设置通讯口:“设置”——>“通讯口”命令。
- ④ 设置采样时间:“设置”——>“采样时间”命令。
- ⑤ 设置合适坐标系:“设置”——>“设置坐标系”命令。

(2) 实验数据采集—实验绘制步冷曲线。

① 开始实验:“设备通讯”——>“开始通讯”命令,弹出如图 2-6-3 所示窗口,选择样品编号 ID,也可以设置软件停止采集数据的温度,点击“确定”按钮,软件开始采集数据并绘曲线图。

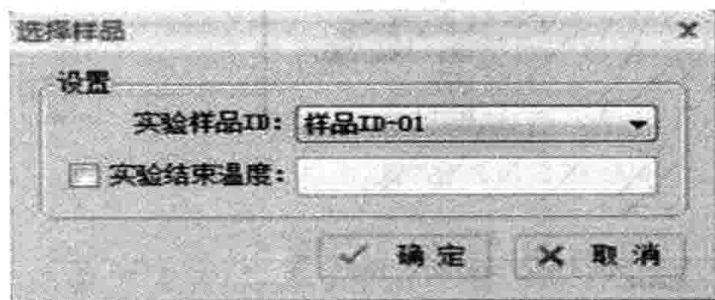


图 2-6-3 ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)软件选择样品窗口

②停止实验:激活要停止实验的“新建步冷曲线文档(ID 通讯中…)”选项卡,点击“数据通信”——>“停止通讯”命令,窗口对应的仪器停止数据采集及绘图。

③保存曲线图形数据:点击“文件”——>“保存”命令,文件保存为 *. xts 格式文件。

④打印曲线图形:点击“文件”——>“打印”命令。

⑤重复①~④步骤依次采集其他样品数据。关闭 ZR-HX 金属相图实验装置。不关微机,然后进行数据处理。

(3) 数据处理—绘制相图。

①切换到“金属二组分合金相图”选项卡,依次打开参加绘制相图的步冷曲线文件(*. xts)。

②执行“数据处理”——>“鼠标取值”命令,在右边“曲线属性”——>“选择曲线”选中曲线,用鼠标左键在曲线上点击右键弹出菜单,选择对应取值操作,然后输入曲线百分比,如图 2-6-4、图 2-6-5。

实验日期	2013-08-21 9:48:20
采样样品ID	1
采样时间	5000ms
样品A	Sn 100%
样品名称	Sn
含量(%)	100
样品B	Pb
样品名称	Pb
含量(%)	
拐点	232
共熔点	

实验日期
做实验的日期

图 2-6-4 ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)选择曲线窗口

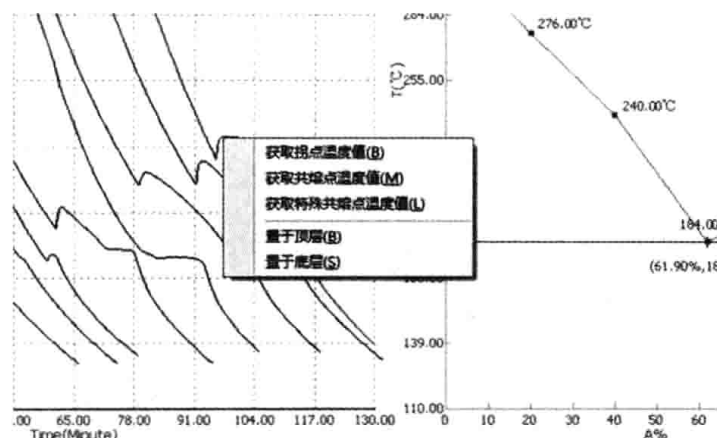


图 2-6-5 ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)由步冷曲线获取相图数据点图

③执行“数据处理”——>“数据映射”命令,软件自动把每条步冷曲线的拐点、共熔点和百分比数据自动填入相图表格中,也可以手动输入这些数据,如图 2-6-6 所示。

金属二组分合金相图数据			
序号	拐点℃	共熔点℃	百分比%
1	327.00		0.00
2	295.00	184.00	10.00
3	276.00	184.00	20.00
4	240.00	184.00	40.00
5	184.00	184.00	61.90
6	200.00	184.00	80.00
7	216.00	184.00	90.00
8	232.00		100.00
9			
10			

图 2-6-6 ZR-HX 金属相图实验装置(4 通道)金属二组分合金相图数据表

④执行“数据处理”——>“绘制相图”命令,选择相应相图分析方法、绘制类型等参数,点击“确定”按钮,软件开始计算并绘制相图。

⑤执行“文件”——>“保存”“打印”命令,对相图进行保存和打印。

五、注意事项

- (1) 纯 Cd 的熔点为 594.3K, 纯 Bi 的熔点为 544.6K。此数据为重要参考数据;
- (2) 加热温度不宜过高;
- (3) 降温不能太快,太快来不及达成平衡;也不宜太慢,太慢耗时太长,在计划时间内完不成实验;
- (4) 本方法不适于相变热较小的晶型转变过程测量。

六、数据记录与处理

1. 数据记录

记下不同组成的步冷曲线相转变点(拐点与平台点)温度数据。

2. 数据处理

- (1) 由 1 的数据按照本机软件绘制金属二组分 Bi-Cd 合金相图;
- (2) 从相图中标注各区稳定相态,求出低共熔点的温度和低共熔点混合物的组成。

七、思考题

- (1) 不同组成混合物的步冷曲线的水平段有何异同?
- (2) 可否用加热曲线来作图?
- (3) 为什么要缓慢冷却合金作步冷曲线?

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [3] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社. 2010.

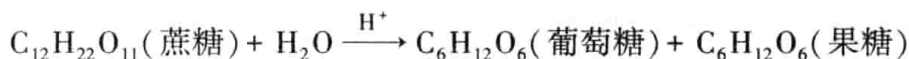
实验七 一级反应——蔗糖水解动力学

一、目的要求

- (1) 了解旋光仪的基本原理,掌握旋光仪的正确使用方法。
- (2) 了解反应物浓度与旋光度之间的关系。
- (3) 测定蔗糖转化反应的速率常数、半衰期和活化能。

二、实验原理

蔗糖在水中转化成葡萄糖与果糖,其反应为



它是一个二级反应,在纯水中此反应的速率极慢,通常需要在 H^+ 离子催化作用下进行。由于反应时水是大量存在的,尽管有部分水分子参加了反应,仍可近似地认为整个反应过程中水的浓度是恒定的;同时 H^+ 是催化剂,其浓度也保持不变,因此蔗糖转化反应可看作是一级反应。

一级反应的速率方程可表示为

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

将式(1)积分可得

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (2)$$

式中: c_0 ——反应开始时的反应物浓度;

c ——时间 t 时的反应物浓度;

k ——反应速率常数。

当 $c = \frac{1}{2}c_0$ 时,时间 t 可用 $t_{1/2}$ 表示,称为反应半衰期,即

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (3)$$

从式(2)可以看出,在不同时间测定反应物的相应浓度,并以 $\ln c$ 对 t 作图,可得一直线,由直线斜率即可求得反应速率常数 k 。

反应是在不断进行的,要快速分析出反应物的浓度相当困难。蔗糖及其转化产物都具有旋光性,由于它们的旋光能力不同,故可以利用体系在反应进程中旋光度的变化来度量反应的进程。

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、溶液浓度、样品管长度及温度等均有关系。当其他条件均固定时,旋光度 α 与反应物浓度 c 呈线性关系,即

$$\alpha = \beta c \quad (4)$$

式中: β ——比例常数。

物质的旋光能力用比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 来度量。作为反应物的蔗糖是右旋性物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为 66.6° 。生成物中葡萄糖也是右旋性物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为 52.5° ;但果糖是左旋性物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为 -91.9° 。

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_∞ 。反应不同时刻的旋光度 α 为

$$\alpha_0 = \beta_{\text{反}} c_0 \quad (t=0, \text{蔗糖尚未转化}) \quad (5)$$

$$\alpha_\infty = \beta_{\text{生}} c_0 \quad (t=\infty, \text{蔗糖已完全转化}) \quad (6)$$

$$\alpha_t = \beta_{\text{反}} c + \beta_{\text{生}} (c_0 - c) \quad (t \text{ 时刻}) \quad (7)$$

式中: $\beta_{\text{反}}$ ——反应物的比例常数;

$\beta_{\text{生}}$ ——生成物的比例常数;

c_0 ——反应物的最初浓度,亦是生成物最后的浓度;

c —— t 时刻反应物的浓度,此时旋光度为 α_t 。

由式(5)、式(6)和式(7)联立可解得:

$$c = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} c_0 \quad (8)$$

将式(8)代入式(2),即有

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (9)$$

显然,以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图可得一直线,从直线斜率即可求得反应速率常数 k 。

反应速率常数 k 与温度 T 的关系一般符合阿累尼乌斯公式,即

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (10)$$

式中: E_a ——反应的表现活化能;

R ——摩尔气体常数。

对式(10)积分得

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (11)$$

显然,在不同的温度下测定速率常数 k ,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率就可算出反应活化能 E_a 的值。

若时间有限,可以测定两个温度下的反应速率常数 k_1 和 k_2 ,由阿累尼乌斯定积分公式计算反应的活化能 E_a 。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (12)$$

三、仪器药品

仪器:WXG 型旋光仪(或全自动 WZZ-1 自动指示旋光仪)1 台、恒温槽 1 台、粗天平 1 台、温度计 1 支、水浴 1 个、50 mL 移液管 2 支、150 mL 烧杯 1 个、150 mL 锥形瓶 2 个。

药品:蔗糖(分析纯)、 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液、镜头纸。

四、操作步骤

1. 旋光仪的零点校正

蒸馏水为非旋光物质,可以用来校正旋光仪的零点(即 $\alpha = 0$ 时仪器对应的刻度)。校正时,先洗净20 cm样品管,将管的一端加上盖子,并由另一端向管内灌满蒸馏水,待蒸馏水形成一凸面后,盖上玻璃片和套盖。玻璃片应紧贴着旋光管,使管内无气泡存在。

必须注意,旋紧套盖时,一只手握住管上的金属鼓轮,另一只手旋套盖,不能用力太猛,以免压碎玻璃片。然后用滤纸将管外的水擦干,再用镜头纸将样品管两端的玻璃片擦净,放入旋光仪的光路中。旋光仪的构造和使用方法见本实验附录。

打开光源,调节目镜焦距,使视野清晰,再旋转检偏镜至能观察到三分视野暗度相等为止,记下检偏镜的旋光度 α 。重复测量数次,取其平均值。此平均值即为零点,用来校正仪器系统误差。

2. 反应过程的旋光度测定

(1) 25°C 时旋光度 α_t 的测定将恒温槽调节到所需的反应温度 25°C 。

在粗天平上称取30 g蔗糖,加入120 mL蒸馏水,使蔗糖完全溶解,配制成质量分数为20%的蔗糖溶液。若溶液混浊,则需要过滤。

用移液管吸取蔗糖溶液50 mL,注入一只清洁的150 mL锥形瓶内并加盖。同法,用另一支移液管吸取 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液50 mL,置于另一只150 mL锥形瓶内并加盖。

将这两只锥形瓶一起置于恒温槽内恒温10 min以上,然后将两锥形瓶取出,擦干锥形瓶外壁的水珠,将HCl溶液倒入蔗糖溶液中,同时记下反应开始的时间,迅速进行混合。混合均匀后,立即用少量反应液荡洗旋光管2次,然后将反应液装满旋光管,旋上套盖,放入恒温槽中恒温。剩余反应液备用。

在反应开始后每隔10 min测定一次旋光度,一直测量到反应时间为60 min为止。每次测量前1 min从恒温槽中取出旋光管,迅速用滤纸将管外的水擦干,再用镜头纸将样品管两端的玻璃片擦净,放入旋光仪中进行测量。当调节三分视野后,先记录相应反应时间,将旋光管放入恒温槽中恒温后再读数。

(2) 25°C 时旋光度 α_∞ 的测定。

在实验间隙中,将锥形瓶中剩余的反应液置于 $50\sim60^\circ\text{C}$ 的水浴内温热30 min,以加速反应。取出锥形瓶,冷却至实验温度。将反应完全的反应液装入旋光管中恒温10 min,测定旋光度,此值即可认为是 α_∞ 。

(3) 30°C 时旋光度 α_t 和 α_∞ 的测定。

将恒温槽调节到反应温度 30°C 。按操作步骤(1)测定 30°C 时的旋光度 α_t ,测量到反应时间为40 min为止(在反应开始后每隔5 min测定一次旋光度,反应20 min后,每隔10 min测量一次)。

按操作步骤(2)测定 30°C 时的旋光度 α_∞ 。

五、实验注意事项

(1) 将HCl溶液倒入蔗糖,而不是把蔗糖倒入HCl溶液。

- (2) 加热用于测定 α_{∞} 的溶液时, 水浴温度应控制在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$, 反应 30 min 以上。
- (3) 尽量消除装待测液旋光管中的气泡, 若实在消除不掉, 应使气泡尽量落在管之膨大部分。
- (4) 实验结束后立即将旋光管洗净, 以防止反应液腐蚀仪器。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

将实验数据及数据处理结果列表(见表 2-7-1 和表 2-7-2)。

恒温槽温度: 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 蔗糖浓度_____ 盐酸浓度_____ α_{∞} _____

表 2-7-1 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 蔗糖水解实验数据

t/min	10	20	30	40	50	60
α_t						
$\alpha_t + \alpha_{\infty}$						
$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$						

恒温槽温度: 30.0 $^{\circ}\text{C}$ 蔗糖浓度_____ 盐酸浓度_____ α_{∞} _____

表 2-7-2 30.0 $^{\circ}\text{C}$ 蔗糖水解实验数据

t/min	5	10	15	20	30	40
α_t						
$\alpha_t - \alpha_{\infty}$						
$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$						

2. 实验数据处理

(1) 作 25°C 时 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) \sim t$ 图, 从直线斜率求出 25°C 的反应速率常数 k , 由式(3)计算 25°C 时反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。

(2) 作 30°C 时 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) \sim t$ 图, 从直线斜率求出 30°C 的反应速率常数 k , 由式(3)计算 30°C 时反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。

(3) 根据实验测得的 $k(T_1)$ 和 $k(T_2)$, 利用式(12)计算反应的活化能 E_a 。

七、思考题

- (1) 为什么蔗糖溶液可以粗略配制?
- (2) 为什么将样品在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min 后所测定的旋光度就是 α_{∞} ?
- (3) 蔗糖水解速度和哪些因素有关? 为什么要严格控制反应温度?

参考文献

[1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.

[2] 南京大学化学化工学院. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.

[3] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.

[4] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

附录 旋光仪的构造和使用

测量物质旋光度所用的仪器称为旋光仪。旋光仪一般分为手动旋光仪和自动旋光仪两种。

一、圆盘旋光仪

圆盘旋光仪的外形如图 2-7-1 所示。

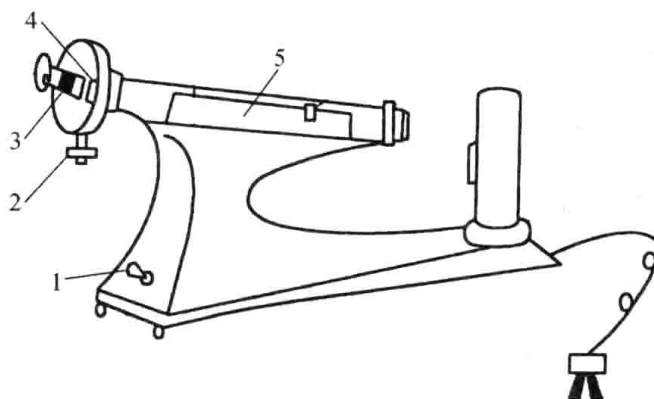


图 2-7-1 圆盘旋光仪的外形

1. 电源; 2. 刻度盘旋转钮; 3. 视度调节螺旋; 4. 刻度盘游标; 5. 镜筒

旋光仪是利用检偏镜来测定旋光度的。调节检偏镜使其透光的轴向角度与起偏镜的透光轴向角度互相垂直, 则在检偏镜前观察到的视场是黑暗的, 再在起偏镜与检偏镜之间放入一个盛满旋光物质的样品管, 由于物质的旋光作用, 使原来由起偏镜出来在某方向振动的偏振光转过一个角度 α , 这样在另一方向上有一个分量, 所以视野不再黑暗。

如将检偏镜也相应地转过一个角度 α , 这样, 视野才重新恢复黑暗。因此检偏镜由第一次黑暗到第二次黑暗的角度差, 即为被测物质的旋光度 α 。

如果没有比较, 要判断视场的黑暗程度是困难的, 因此设计了一种三分视界, 以提高测量的准确度。三分视界的装置和原理如下: 在起偏镜后的中部装一块狭长的石英片, 其宽度约为视野的 $1/3$ 。由于石英片具有旋光性, 从石英片中透过的那一部分偏振光被旋转某个角度后, 视野中间一条是黑暗的, 而视野的两边较亮, 如图 2-7-2a 所示。

同理, 从石英片中透过的那一部分偏振光被旋转另一个角度后, 视野两边是黑暗的, 而视野中间较亮, 如图 2-7-2b 所示。如果视野中三个区内的明暗相等, 此时三分视界消失, 如图 2-7-2c 所示。这个旋转角度 α , 即为被测试样的旋光度。

圆盘旋光仪的使用方法如下。

(1) 打开仪器开关, 钠光灯亮, 预热 10 min 使光源稳定。

(2) 将盛满蒸馏水的样品管放入仪器样品管套中。从目镜观察视野, 调节目镜焦距

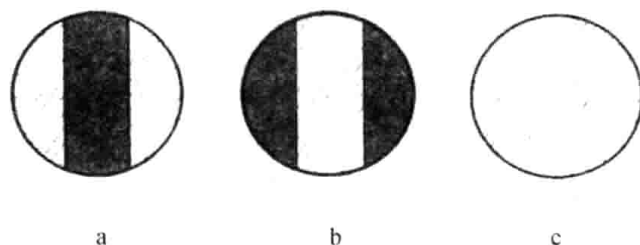


图 2-7-2 圆盘旋光仪的三分视野

至视野呈边界清晰的圆光点。

(3) 在 0° 刻度或 90° 刻度附近调节刻度盘至三分视野暗度相等(不是很亮)。此时的刻度读数为校正后的零点。

(4) 将样品管中装入待测溶液。调节刻度盘至三分视野暗度相等,将此时刻度读数作零点校正后,即为所测得的旋光角。

(5) 旋光仪要注意防腐蚀,保持清洁。

二、WZZ-1 自动指示旋光仪

WZZ-1 自动指示旋光仪如图 2-7-3 所示。样品放入光路可自动读出旋光度,快速方便。WZZ-1 自动指示旋光仪的使用方法如下。

(1) 将仪器的电源插头插到 220V 交流电源上,并将接地脚可靠接地。打开电源开关,需经 5min 钠光灯预热,使之发光稳定。打开电源开关。若电源开关扳上后钠光灯熄灭,则再将电源开关上下反复扳动 1~2 次,使钠光灯在电源下点亮。



图 2-7-3 WZZ-1 自动指示旋光仪

(2) 打开示数开关,调节零位手轮,使旋光度示值为零。将装有蒸馏水或其他空白溶剂的旋光管放入样品室,盖上箱盖。旋光管中若有气泡,应先让气泡浮在凸颈处。应用软布揩干通光面两端的雾状水滴。旋光管螺帽不宜旋得过紧,以免产生应力,影响读数。旋光管安放时应注意标记的位置和方向。

(3) 取出旋光管,将待测样品注入旋光管,按相同的位置和方向放入样品室内,盖好箱盖。快速转动读数盘,待读数稳定之后(变化很小时),将示数开关扳下,读数盘示数不变,同时精确记录时间。然后迅速将装有水解液的旋光管移回恒温槽,放置稳当后,再读取旋光仪示数。待下次测量时,先将示数开关扳上,重复上述步骤,直至 α_t 测量完毕[示

数盘上红色值为左旋(-),黑色值为右旋(+)]。

测量 α_{∞} 时,由于反应完毕,所以不用记录时间,保证示数开关在开的状态,待读数不变时直接读数即可。按下复测按钮,重复读数,取平均值作为样品的测定结果。

(4)如样品超过测量范围,仪器在 $\pm 45^\circ$ 处自动停止。此时取出旋光管,按一下复位按钮开关,仪器即自动转回零位。

(5)仪器使用完毕后,应依次关闭示数、直源、电源开关。

实验八 过氧化氢分解反应速率常数的测定

一、目的要求

- (1) 学习用量气法测定过氧化氢分解反应速率常数及半衰期。
- (2) 熟悉一级反应的特点。
- (3) 了解催化剂浓度对过氧化氢分解反应速率的影响。

二、实验原理

反应速率与反应物浓度的一次方成正比的反应称为一级反应,其反应物浓度随时间的变化特征可用下式表示:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (1)$$

积分(1)式得:

$$\ln c_A = -kt + \ln c_{A0} \quad (2)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} \quad (3a)$$

或

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{c_{A0}}{c_A} \quad (3b)$$

式中: k ——一定条件下反应的速率常数;

c_0 ——0时刻反应物浓度,即初始浓度;

c_t —— t 时刻反应物浓度,即剩余浓度。

当反应物剩余浓度为初始浓度的一半,即 $c_t = \frac{1}{2}c_0$ 时所需要的反应时间称为反应的半衰期,用 $t_{\frac{1}{2}}$ 来表示。

一级反应的半衰期表示为

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (4)$$

式(4)表明,一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关,只与反应速率常数有关。

过氧化氢分解反应的化学计量式为



该反应在常温下、无催化剂存在时进行得很慢,加入催化剂后反应明显加快。 Ag , Pt , KI , MnO_2 等均可用做催化剂,本实验采用 KI 做催化剂。

过氧化氢在 KI 催化作用下的分解反应步骤如下:



由于反应(6)的速率较反应(7)慢得多,故整个分解反应的速率由反应(6)决定。在反应过程中,KI不断再生,其浓度保持不变。因此,在反应的不同时刻 t ,测定反应物浓度 c_t 值,带入公式(3)中,经过计算得 k 为一常数,则 H_2O_2 的催化分解反应为一级反应。

对于 H_2O_2 分解反应,直接测定 t 时刻 H_2O_2 的浓度 c_t 比较困难。根据 H_2O_2 分解反应的特点,在常温常压下, H_2O_2 分解反应进行的程度与反应生成氧气的物质的量成正比。为了方便测量,可以用氧气在同一温度、同一压力下的体积表示不同反应时刻产生氧气的物质的量。若用 V_∞ 表示 H_2O_2 全部分解后释放出的氧气的体积,用 V_t 表示 t 时刻 H_2O_2 分解释放出的氧气的体积,那么 t 时刻尚未分解的 H_2O_2 可以释放出氧气的体积为 $V_\infty - V_t$,则有

$$c_0 \propto V_\infty \quad c_t \propto (V_\infty - V_t) \quad (8)$$

$$\frac{c_0}{c_t} = \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \quad (9a)$$

$$c_t = \frac{c_0(V_\infty - V_t)}{V_\infty} \quad (9b)$$

将(9b)式代入(2)式得

$$\ln(V_\infty - V_t) = -kt + \ln V_\infty \quad (10a)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \quad (10b)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t} \quad (10c)$$

V_∞, V_t 均可由实验测出。通过测量 H_2O_2 分解反应生成氧气的体积(即量气法),可以求出 H_2O_2 分解反应速率常数 k 值。

三、仪器药品

仪器:磁力搅拌器1台、磨口锥形瓶1只、带导气管的磨口密封塞1只、量气系统1套、恒温水浴锅1台、20mL吸量管1支、10mL吸量管1支、5mL吸量管1支、秒表一块、50mL烧杯2只、温度计1支。

药品:体积分数为0.3的 H_2O_2 溶液、 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KI溶液。

四、操作步骤

(1)开启恒温水浴锅,设定温度为 60°C 。

(2)按图2-8-1所示连接好仪器。打开锥形瓶的密封塞,向水准管中注入适量蒸馏水,再将密封塞塞紧。通过排水阀调节水准管和量气管中的液面高度,使两液面产生一定的高度差(10cm以上为宜)。静置10min,如果两个液面相对高度保持不变,则表示系统不漏气,可以进行实验;否则要进行检查和密封处理。

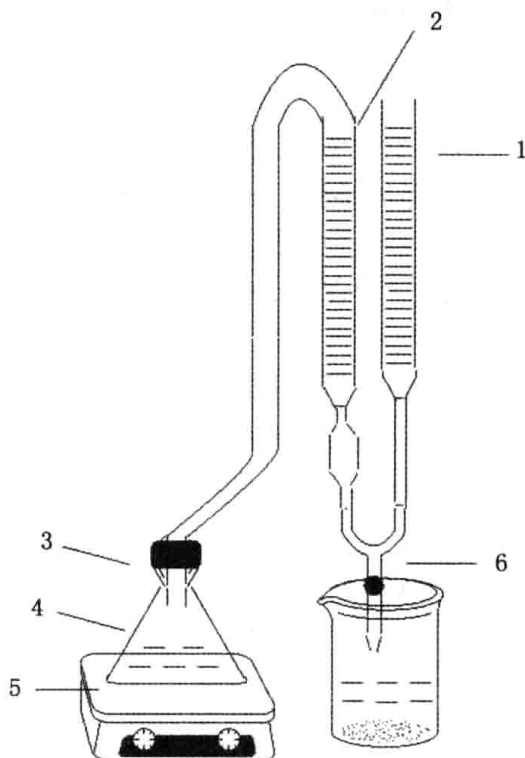


图 2-8-1 过氧化氢分解装置示意图

1. 水准管; 2. 量气管; 3. 密封塞; 4. 锥形瓶; 5. 磁力搅拌器; 6. 排水阀

(3) 用吸量管取 20mL 体积分数为 0.3 的 H_2O_2 溶液和 10mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液于锥形瓶中并放入搅拌子。在盖上密封塞之前向水准管中注入蒸馏水, 使两个液面处于零刻度线附近。塞紧密封塞, 启动搅拌器, 调整搅拌速度(整个实验过程中搅拌速度应恒定)。实验记录开始前需等待 3min, 避免以上操作过程中因手接触实验装置而使其温度偏离室温, 确保记录开始时实验系统恢复室温。通过排水阀调整两液面使其平齐, 记录量气管的初始读数并同时启动秒表, 以后每隔 2min 记录一次量气管读数。每次读数时水准瓶液面必须与量气管液面相平齐, 以保持量气管内气体的压力前后相等(等于外界大气压)。记录过程中应避免手接触量气管和锥形瓶, 以保持其温度前后不变。 t 时刻的读数与 0 时刻的读数之差即为 t 时间内 H_2O_2 分解产生氧气的体积 V_t 。随着反应的进行, 量气管液面下降速度逐渐减慢, 当反应进行至 35~40min 时, 将锥形瓶置于恒温水浴中加热 10min 左右, 必须小心操作确保体系不漏气。取出后待锥形瓶内没有小泡产生、系统稳定且温度与室温相同时再读取 V_∞ 。

(4) 分别量取 20mL 体积分数为 0.3 的 H_2O_2 溶液、5mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液和 5mL 蒸馏水于干净的锥形角瓶中。重复上述实验步骤(1)~(3)。

(5) 实验结束, 整理实验仪器, 打扫实验室卫生。

五、注意事项

(1) 在整个反应过程中必须保证系统不漏气。

(2) 密封塞用的密封脂(或凡士林)要涂抹均匀且用量适宜, 不要过多。

- (3) 测 V_{∞} 时的温度应与测 V_t 时的温度相同。
 (4) 搅拌速度适中, 尽可能保持恒定, 不宜过快。

六、数据记录与处理

1. 原始数据记录

将实验数据填入表 2-8-1 中, 并记录实验温度与大气压力值。

表 2-8-1 原始数据记录表

实验温度: _____ 大气压: _____

10 mL 0.1 mol · L ⁻¹ KI 催化剂			5 mL 0.1 mol · L ⁻¹ KI 催化剂		
时间/min	量气管读数/mL	V_t /mL	时间/min	量气管读数/mL	V_t /mL
0		0	0		0
2			2		
4			4		
6			6		
8			8		
10			10		
...			...		
40			40		
加热后		V_{∞}	加热后		V_{∞}

2. 实验数据处理

(1) 将原始实验数据经计算后填入表 2-8-2 中, 并求出过氧化氢分解反应速率常数 k 。求取反应速率常数 k 的方法有如下两种。

表 2-8-2 过氧化氢分解反应速率常数测定实验数据表

催化剂: _____ 温度/℃: _____ 压力/kPa: _____

催化剂用量/mL	时间/min	V_t /mL	$(V_{\infty} - V_0)$ /mL	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	k/s^{-1} 或 min^{-1}
10	0	V_0			
	2				
	⋮				
	40				
	∞ (加热后)	V_{∞}			
5	0	V_0			
	2				
	⋮				
	40				
	∞ (加热后)	V_{∞}			

①作 $\ln(V_{\infty} - V_t) \sim t$ 图得到直线,通过该直线的斜率可求得过氧化氢分解反应速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 。

②用最小二乘法,通过计算机求得过氧化氢分解反应的速率常数 k 及半衰期 $t_{1/2}$ 。

(2) 找出不同催化剂浓度与反应的速率常数 k 的关系。

七、问题与讨论

(1) 为什么可以用 $\ln(V_{\infty} - V_t) \sim t$ 代替 $\ln c_t \sim t$ 作图?

(2) 实验加入的 H_2O_2 及 KI 的量是否要非常准确?

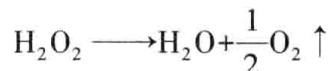
(3) 本实验所用仪器是否需要绝对干燥?

附录 实验方法改进

上面介绍的过氧化氢分解反应实验,设备简单,直观性好,是一个很好的教学实验,目前实验教材中普遍采用。但是,该实验的量气装置多为立式,测量时需严格保持液面平齐,给操作和读数带来不便。有研究者设计了一种水平量气装置,不必每次调整液面高度且无需测定 V_{∞} ,还可以于不同温度下进行实验操作,具有一定的实用价值。

一、原理

过氧化氢在催化剂(如 I^-)的作用下发生分解反应:



当介质和催化剂浓度固定时为一级反应。通过测量过氧化氢分解产生氧气的体积来测定其动力学参数,其动力学方程为

$$\ln(V_{\infty} - V_t) = -kt + b \quad (1)$$

式中: V_t, V_{∞} —— H_2O_2 在 t 时间内分解和完全分解所产生氧气的体积;

k —— 速率常数;

b —— 常数。

为免测 V_{∞} ,我们做如下处理。将方程(1)写作:

$$t \text{ 时刻} \quad V_{\infty} - V_t = A \exp(-kt) \quad (2)$$

$$t + \Delta t \text{ 时刻} \quad V_{\infty} - V_{t+\Delta t} = A \exp[-k(t + \Delta t)] \quad (3)$$

设 Δt 为恒等的时间间隔,则(2)式减去(3)式得

$$V_{t+\Delta t} - V_t = A' \exp(-kt) \quad (4)$$

其中 $A' = A[1 - \exp(-k\Delta t)] = \text{常数}$ 。

将(4)式写成对数形式

$$\ln(V_{t+\Delta t} - V_t) = -kt + B \quad (5)$$

式中: B —— 常数, $B = \ln A'$ 。

按照(5)式,将等时间间隔的一系列体积读数等分为两段。即前段:

$$t_0, t_1, t_2, t_3, \dots, t_K;$$

$$V_0, V_1, V_2, V_3, \dots, V_K;$$

后段:

$$t_K, t_{K+1}, t_{K+2}, t_{K+3}, \dots, t_{K+K};$$

$$V_K, V_{K+1}, V_{K+2}, V_{K+3}, \dots, V_{K+K};$$

前后两段等时间间隔相减,则有

$$V_K - V_0, V_{K+1} - V_1, V_{K+2} - V_2, \dots, V_{K+K} - V_K$$

以 $\ln(V_{K+i} - V_i)$ 对 t_i 作图得直线,其斜率即为速率常数的负值。

二、装置

如图 2-8-2 所示,反应瓶 2 放在恒温水浴槽 1 中,水浴槽底部向上凸起,以便放置磁力搅拌器 3。反应瓶以带塞的导管与水平量气管 5 连通。量气管用内径为 5 mm 的均匀玻璃管制作。两端各有一“U”形贮液槽 4,其下凹深度为 5 mm,长为 3 cm。量气管固定在刻度尺 6 的凹槽中,用铁架台水平固定。为保持量气管水平,在刻度尺上平行装一水准管 8。实验前左端贮液槽中装入红色水封液,以指示读数。量气管有效读数长度可根据测量气体的体积设计,一般取 80 cm。

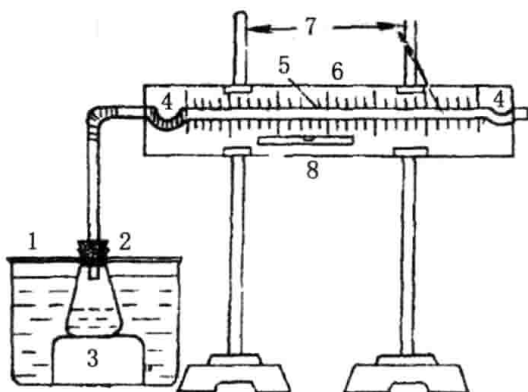


图 2-8-2 过氧化氢分解装置示意图

1. 水浴槽;2. 反应瓶;3. 磁力搅拌器;4. 贮液槽;5. 量气管;6. 刻度尺;7. 铁架台;8. 水准管

若实验温度与室温不同时,则需在反应瓶 2 和贮液槽 4 之间增加调温装置,比如,可使用适当长度的胶管连接反应瓶 2 和贮液槽 4,使胶管浸入室温水浴中,确保整个读数过程中量气管中的气体温度恒定(为方便起见,其温度以恒定为室温为宜)。

三、讨论与说明

水封液体黏度的影响。量气管中的红色液柱既起着水封作用,又是读数指示。量气管水平放置时,水封液柱两端的压力差应接近于 0。实际上,反应过程中随着氧气的不断产生,水封液柱不断右移,必然引起黏滞阻力,从而引起两端压差。按液体流过圆形管的泊塞尔公式,液柱的中心流速 U 越大,引起的压力差 ΔP 越大。一般情况下,由黏滞阻力造成的压力差估计为

$$\Delta P = \frac{8L\eta U}{\pi R^4} \leq 10^{-4}$$

这个压力差对体积读数精度的影响可忽略不计,它却是使液柱移动且气体不致穿过液柱而逸出的必要条件。此外,液柱两端的界面张力大小相等,方向相反,不会影响压力差,却起着阻止气体穿过液柱逸出的封闭作用。

四、注意事项

(1) 由于该装置是根据水平管内液柱两端压力近似相等的原理设计的,所以使用时应注意。安装要牢固,使用时要调好水平,尤其不得使量气管的右端低于左端。而右端稍高于左端是可以的,但坡度不宜大于 1%。

(2) 水封液柱长度不宜过短或过长,以 3~4 cm 为宜。

(3) 量气管与反应器接口要严密,不得漏气,实验前要检查是否漏气。

参考文献

- [1] 天津大学. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 南开大学. 物理化学实验[M]. 天津: 南开大学出版社, 1991.
- [3] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [4] 赵凯元, 张锡安, 罗鸣. 过氧化氢分解反应动力学实验的改进[J]. 大学化学, 1988, 3 (5): 44-46.

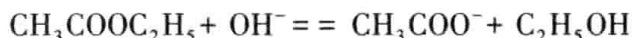
实验九 二级反应——乙酸乙酯皂化动力学

一、目的要求

- (1) 了解电导率仪的测量原理,熟悉电导率仪的使用方法。
- (2) 了解反应物浓度与电导率之间的关系。
- (3) 测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数和活化能。

二、实验原理

乙酸乙酯的皂化反应是二级反应,反应式为



当乙酸乙酯和 NaOH 的初始浓度相等时,该反应的动力学方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (1)$$

积分式(1),得:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (2)$$

式中: c_0 ——两反应物的初始浓度;

c —— t 时刻两反应物的浓度;

k 为反应速率常数。

由实验测得不同 t 时的 c 值,则可依式(2)计算出不同 t 时的 k 值。若作 $1/c$ 对 t 图,从直线的斜率可以求出 k 值。

不同反应时间生成物的浓度可用化学分析法测定(如分析反应液中的 OH^- 浓度),也可以用物理化学分析法测定(如测量电导率)。本实验用电导法测定 c 值,测定的根据是:

(1) 溶液中 OH^- 离子的电导率比 CH_3COO^- 离子的电导率大很多(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^- 离子的浓度不断降低,溶液的电导率也就随着下降。

(2) 在稀溶液中,每种强电介质的电导率 κ 与其浓度成正比,而且溶液的总电导率就等于组成溶液的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 CH_3COONa 是强电解质。如果是在稀溶液下反应,则

$$\kappa_0 = A_1 c_0 \quad (3)$$

$$\kappa_\infty = A_2 c_0 \quad (4)$$

$$\kappa_t = A_1 c + A_2 (c_0 - c) \quad (5)$$

式中: A_1, A_2 ——与温度、溶剂、电解质 NaOH 及 CH_3COONa 的性质有关的比例常数;

κ_0, κ_∞ ——反应开始和终了时溶液的总电导率(这时只有一种电解质);

κ_t ——时间 t 时溶液的总电导率。

由式(3)、式(4)和式(5)可得到

$$c = \frac{\kappa_t - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa_\infty} c_0 \quad (6)$$

将式(6)代入式(2)得

$$\kappa_t = \frac{1}{c_0 k} \cdot \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty \quad (7)$$

若以 κ_t 对 $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 图,从直线的斜率可以求出 k 值。

反应速率常数 k 与温度 T 的关系一般符合阿累尼乌斯公式,即

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (8)$$

式中: E_a ——反应的表观活化能;

R ——摩尔气体常数。

对式(8)积分得:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (9)$$

显然,在不同的温度下测定速率常数 k ,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率就可算出反应活化能 E_a 的值。

若时间有限,可以测定两个温度下的反应速率常数 k_1 和 k_2 ,由阿累尼乌斯定积分公式计算反应的活化能 E_a :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

三、仪器药品

仪器: DDS-307 型数字电导率仪 1 台、CS501-3C 恒温槽 1 台、电导管 1 个、DJS-1 型铂黑电极 1 个、50 mL 容量瓶 1 个、50 mL 量筒 1 个、25 mL 移液管 2 支、150 mL 干燥锥形瓶 4 个。

药品: $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液(精确浓度)、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸乙酯溶液(精确浓度、必须与 NaOH 溶液浓度相等)、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液(自己配制)。

四、操作步骤

1. 电导率仪的构造和使用方法

电导率仪的构造和使用方法见本实验附录。

恒温槽温度: 40.0 °C 乙酸乙酯浓度 NaOH 浓度 κ_0

表 2-9-2 40.0°C 乙酸乙酯皂化实验数据

t/min	3	6	9	12	15	20	5	30	35
电导率 $\kappa_t/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$									
$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}/\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$									

2. 实验数据处理

(1) 作 25°C 时 $\kappa_t - \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 图, 从直线斜率求出 25°C 的反应速率常数 k 。

(2) 作 40°C 时 $\kappa_t - \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 图, 从直线斜率求出 40°C 的反应速率常数 k 。

(3) 根据实验测得的 $k(T_1)$ 和 $k(T_2)$, 利用公式 (10) 计算反应的活化能 E_a 。

七、思考题

(1) 为什么乙酸乙酯溶液与 NaOH 溶液浓度必须足够的稀?

(2) 为什么乙酸乙酯溶液与 NaOH 溶液初始浓度必须精确相等? 若乙酸乙酯溶液与 NaOH 溶液初始浓度不相等, 应如何计算反应速率常数 k ?

(3) 为什么乙酸乙酯溶液与 NaOH 溶液的初始浓度 c_0 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? 为什么 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的电导率就是 κ_0 ?

(4) 本实验为什么要使用铂黑电极?

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 南京大学化学化工学院. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [3] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [4] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

附录 电导率仪的使用

一、DDS-307 型数字电导率仪

DDS-307 型数字电导率仪的面板如图 2-9-1 所示。

DDS-307 型数字电导率仪是物理化学常用的分析仪器, 适用于测量电解质水溶液的电导率数值, 目前使用较广泛。

DDS-307 型数字电导率仪的使用方法如下:



图 2-9-1 DDS-307 数字电导率仪面板

(1) 将电源插头插入电源插座内,接通电源,预热 20 min。

(2) 将“选择”开关指向“检查”位置,“常数”补偿调节旋钮指向“1”刻度线,“温度”补偿调节旋钮指向“25”刻度线。调节“校准”调节旋钮,使仪器显示 100.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

(3) 在电导率测量过程中,正确选择电导电极常数,对获得较高的测量精度是非常重要的。

调节“常数”补偿调节旋钮,使仪器显示值与所使用电极的电池常数相一致。

①对 DJS-1 型铂电极,若常数为 1.025,则仪器显示为 102.5,测量值即为读数。

②对 DJS-10 型铂电极,若常数为 10.25,则仪器显示为 102.5,测量值为读数值的 10 倍。

(4) 将“温度”补偿调节旋钮指向“25”刻度线或其他温度刻度值。

(5) 将“选择”开关指向合适的量程位置,如预先不知被测介质电导率的大小,应先把其置于最大电导率档,然后逐档选择适当范围,使仪器尽可能显示多位有效数字。此时仪器显示即为溶液的电导率。如使用第四量程依然超量程,应换用常数为 10 的电导电极,数字显示值需乘以 10。

需要注意的是,若在测量过程中需重新校正仪器,只需将量程开关置于校正位置,即可重新校正仪器,而不必将电极插头拔出,也不必将电极从待测液中取出。仪器的校正档与“温度”和“常数”调节器的位置有关,因此当温度位置和常数位置确定后,不能随意变动校正调节器的位置,否则影响测量精度。

二、CON200 便携式电导率(水质测试)仪

CON200 便携式水质测试仪(电导率/TDS/盐度)如图 2-9-2 所示。

CON200 便携式水质测试仪(电导率/TDS/盐度)的使用方法如下。

(1) 开机后仪表进入测量状态,默认为电导率测量状态。按 MODE/ESC 键,可在电导率测量模式和总固体溶解量(TDS)测量模式之间转换。按 SET 键,进入参数设置模式,按 CAL/INFO 键,进入电极校正模式。

(2) 在测量模式下按 SET 键进入电极常数 K 值设定提示画面,如图 2-9-3 所示。

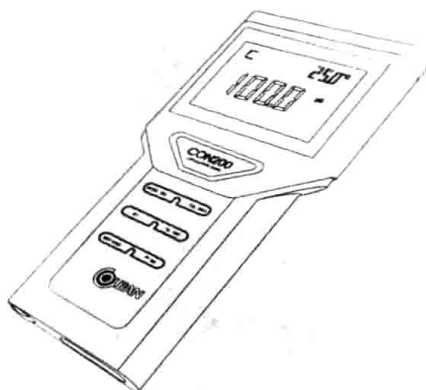
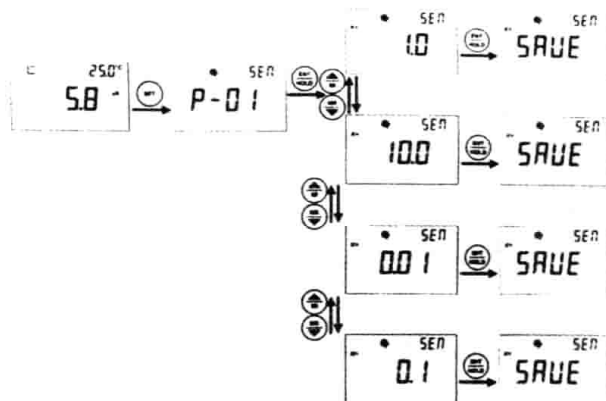


图 2-9-2 CON200 便携式水质测试仪

图 2-9-3 电导电极 K 值设定画面

(3) 从电导电极 K 值设定界面按 ENT/HOLD 键进入, 按 ▲/MI 键或 MR/▲键可选择电极常数 $K = 1.0$, $K = 10.0$, $K = 0.01$ 和 $K = 0.1$ 的测量值, 最后按 ENT/HOLD 键确认设定完成。按 MODE/ESC 键退回到测量状态, 按 ▲/MI 键或 MR/▲键可进行下一参数设定。

(4) 电极常数 $K = 1.0$, 适合中间量程的测量; 电极常数 $K = 10$, 适合高量程的测量 (大于 40 mS); 电极常数 $K = 0.1$, 适合低量程的测量 (低于 $40 \mu\text{S}$)。

实验十 原电池电动势的测定

一、目的要求

- (1) 掌握可逆电池电动势的测量原理和电位差计的操作技术。
- (2) 学会对消法测定原电池电动势并计算相关的电极电势。
- (3) 了解几种电极和盐桥的制备方法。

二、基本原理

电池电动势测量在物理化学研究工作中具有重要的实际意义。通过电池电动势的测量可以获得氧化还原体系的许多热力学数据,如平衡常数、电解质活度及活度系数、离解常数、溶解度、配合常数、酸碱度及某些热力学函数改变量等。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:

$$\Delta G = -zFE \quad (1)$$

式中: ΔG ——电池反应的吉布斯自由能增量;

z ——电极反应中得失电子的数目;

F ——法拉第常数,其值为 96487C;

E ——电池的电动势。

测量可逆电池电动势的实验条件需满足:①电池反应本身可逆;②消除不可逆的液接界,常用“盐桥”来消除或减小液接界电势;③电池必须在电流无限小或等于 0 的情况下工作,一般采用电位差计实现此要求(原理和操作见附录)。原电池电动势主要是两个电极之电极电势的代数和,如能测定两个电极的电势,就可以计算得到由它们组成的电池的电动势。下面以铜—锌电池为例进行分析。

电池表示式为 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(b_1) \parallel \text{CuSO}_4(b_2) \mid \text{Cu}$ 。

当电池放电时,负极起氧化反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} [a(\text{Zn}^{2+})] + 2\text{e}^-$ 。

正极起还原反应 $\text{Cu}^{2+} [a(\text{Cu}^{2+})] + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 。

电池总反应为 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} [a(\text{Cu}^{2+})] \rightarrow \text{Zn}^{2+} [\alpha(\text{Zn}^{2+})] + \text{Cu}$ 。

电池反应的能斯特方程为

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

对于任一电池,其电动势等于两个电极电动势的差值,其计算式为

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (3)$$

对铜—锌电池而言,组成它的铜和锌电极的电势,在实验温度 T 下,电极电势的能斯特方程为

$$\varphi_+(T) = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})} \quad (4)$$

$$\varphi_-(T) = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+})} \quad (5)$$

式中 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)$ 和 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)$ 是当 $a(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{Zn}^{2+}) = 1$ 时, 铜电极和锌电极的标准电极电势。

本实验可利用如下关系近似计算。

$$\gamma(\text{Cu}^{2+}) \approx \gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) \quad (6a)$$

$$\gamma(\text{Zn}^{2+}) \approx \gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4) \quad (6b)$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = \gamma(\text{Cu}^{2+})b_+ \approx \gamma(\text{Cu}^{2+})\nu_+ b \approx \gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4)b \quad (7a)$$

$$a(\text{Zn}^{2+}) = \gamma(\text{Zn}^{2+})b_+ \approx \gamma(\text{Zn}^{2+})\nu_+ b \approx \gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)b \quad (7b)$$

由式(7a)和式(7b)和表 2-10-1 数据计算式(7a)和式(7b)中的 $a(\text{Cu}^{2+})$ 和 $a(\text{Zn}^{2+})$ 。

表 2-10-1 25℃ CuSO_4 和 ZnSO_4 强电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$

质量摩尔浓度 $b/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.010	0.100
活度系数 $\gamma_{\pm}$		
强电解质		
CuSO_4	0.410	0.160
ZnSO_4	0.387	0.148

在电化学中, 电极电势的绝对值至今无法测定。在实际测量中常以某一已知电极电势的电极作为参比, 测得由其与未知电极组成的电池的电动势, 利用(3)式求出未知电极的电动势。甘汞电极是最常用的一种, 这些电极与标准氢电极比较而得到的电势已精确测出, 本实验使用稳定性较好的饱和甘汞电极测定铜和锌的电极电势。

还有一类电池叫作浓差电池, 这种电池在净作用过程中, 仅仅是一种物质从浓度高状态向低浓度(或低压力)状态转移, 从而产生电动势, 这种电池的标准电动势 $E^{\ominus}$ 等于 0.000V。例如, 电池 $\text{Cu} | \text{CuSO}_4(0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{CuSO}_4(0.1000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Cu}$ 就是浓差电池的一种。

本实验使用 ZD-WC 型精密数字式电子电位差计测定电池电动势, 这种仪器使用方法较为简单, 详见附录。

本实验是在实验温度下测得电极电势 φ_T , 由式(4)和(5)可计算出 Cu, Zn 的 $\varphi_T^{\ominus}$ 。但 $\varphi_T^{\ominus}$ 不是 298K 时的标准电极电势, 可以通过(8)式求出 Cu, Zn 电极 298K 时的标准电极电势 $\varphi_{298\text{K}}^{\ominus}$ 。

$$\varphi_T^{\ominus} = \varphi_{298\text{K}}^{\ominus} + \alpha(T - 298) + \frac{1}{2}\beta(T - 298)^2 \quad (8)$$

式中 α, β 为电池电极的温度系数。对 Cu-Zn 电池来说:

$$\text{铜电极}(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}), \alpha = -0.016 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}, \beta = 0 \quad (9a)$$

$$\text{锌电极}[\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}(\text{Hg})], \alpha = 0.100 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}, \beta = 0.62 \times 10^{-6} \text{V} \cdot \text{K}^{-2} \quad (9b)$$

三、仪器药品

仪器: ZD-WC 精密数字式电子电位差计一台, 惠斯顿饱和标准电池一个, 精密温度计一支, 饱和甘汞电极一支, 铜片、锌片电极若干, 50mL 烧杯 4 个, 100mL 烧杯 4 个, 洗瓶 1 个, 滤纸和沙纸若干片。

药品: $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 稀硫酸、 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 稀硝酸、饱和硝酸亚汞(控制使用)、 $0.1000\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硫酸锌(分析纯)、 $0.1000\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硫酸铜(分析纯)、 $0.0100\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 硫酸铜(分析纯)、饱和氯化钾溶液(分析纯)、氯化钾盐桥若干个。

四、实验步骤

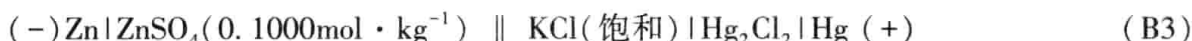
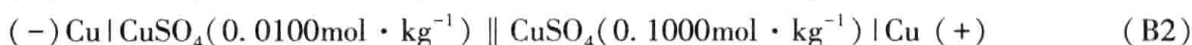
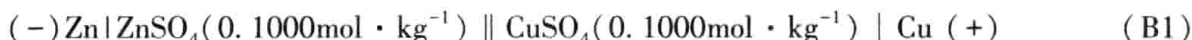
1. 电极制备

(1) 锌电极。用硫酸浸洗锌电极以除去表面上的氧化层, 取出后用水洗涤, 然后浸入饱和硝酸亚汞溶液中 3~5s, 取出后用滤纸擦干锌电极, 使锌电极表面有一层均匀的锌汞齐, 再用蒸馏水淋洗(硝酸汞有毒, 用过的滤纸应投入指定的有盖广口瓶中, 瓶中应有水淹没滤纸, 不要随便乱丢), 用滤纸吸干电极, 然后把处理好的锌电极插入清洁的盛有 30mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 ZnSO_4 溶液的 50mL 的小烧杯中。

(2) 铜电极。将铜电极在约 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硝酸溶液内浸洗, 除去氧化层和杂物, 然后取出用水冲洗, 再用蒸馏水淋洗, 用滤纸吸干电极, 然后将铜电极置于清洁的盛有 30mL $0.1000\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CuSO_4 溶液的 50mL 的小烧杯中。

2. 电动势的测定

(1) 分别测定以下四个不同电极组合电池的电动势。



(2) 测定步骤。

①按照说明书(详见附录 ZD-WC 精密数字式电子电位差计)电位差计电路图, 明确电池的正负极, 接好电动势测量导线。

②首先用标准电池对电位差计进行校准。校准有内校正和外校正两种方法。

外校正: 一般用惠斯顿饱和标准电池对电位差计进行校准。将电位差计旋钮置于外校准位置, 根据温度计显示室温度数, 按照惠斯顿饱和标准电池温度校正公式, 计算出此温度下的惠斯顿饱和标准电池电动势, 然后将导线插入外校插孔, 连接惠斯顿饱和标准电池, 旋转电位差计各旋钮, 使各旋钮电压之和为所计算惠斯顿饱和标准电池电动势之值。按下校正按钮(红色), 使电平衡显示为 0 即可。按下后不要在测量中触碰。

内校正: 用仪器内置标准电池进行校正。将电位差计旋钮置于内校正位置, 旋转电位差计各旋钮, 使各旋钮电压之和为仪器面板上标示的该仪器内标标准电池电动势数值。

按下校正按钮(红色),使电平衡显示为 0 即可。

③校准完毕,测量前将用测电池的溶液(用 50mL 烧杯取 30mL 待测液)处理好正负极,导线等连接好。将琼脂—饱和 KCl 盐桥从饱和 KCl 溶液中取出,用滤纸擦干表面残留的 KCl 溶液,将盐桥的两端分别放入插有电极的待测溶液中。

④将电位差计旋钮置于开路位置,调节电位差计至该电池电动势理论值(在预习时查书后附录表获得)预估值,并令各个相界面(s/l, l/l, 溶液中及盐桥内离子迁移等)平衡 5 min 以上。

⑤将电位差计旋钮置于测量位置,在 1min 左右的时间内快速测定该电池电动势。

⑥将所测溶液倒入废液回收桶,更换相同的溶液(同种物质,同浓度,同体积)在尽可能相同的条件下(如测定时间)重复测定三次,若这些测量的数据之间偏差小于 $\pm 0.0005\text{V}$,则可取其平均值作为该电池的实测电动势。电极片不必更换。

五、注意事项

(1)测量前务必将电位差计置于开路,调节电位差计至该电池电动势理论值(在预习时查书后附录表获得)预估值,并平衡 5 分钟以上[使各个相界面(s/l, l/l, 溶液中及盐桥内离子迁移等)达平衡],以便在测量时能迅速找到平衡点。

(2)将电位差计置于测量位置,务必在 1min 左右的时间内快速测定该电池平衡电动势,然后更换相同的溶液(同种物质、同浓度、同体积)在尽可能相同的条件下(如测定时间)重复测定三次,若测量数据之间偏差小于 $\pm 0.0005\text{V}$,取其平均值。

(3)电极处理(酸浸)的时间不要过长。

(4)硝酸亚汞有毒,使用时应注意安全!

(5)连接线路时注意正负极和盐桥的正确使用。

六、实验数据记录与处理

1. 数据记录

将数据记录在表 2-10-2 中。

表 2-10-2 原电池电动势测定实验数据

实验室内温度:

电池符号表示式	E_1/V	E_2/V	E_3/V	E/V
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4(0.1000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \text{CuSO}_4(0.1000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \text{Cu}$				
$\text{Cu} \text{CuSO}_4(0.0100\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \text{CuSO}_4(0.1000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \text{Cu}$				
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4(0.1000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \text{KCl(饱和)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Hg}$				
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{KCl(饱和)} \text{CuSO}_4(0.1000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \text{Cu}$				

2. 数据处理

以下计算均采用 E 的结果进行处理。

(1)根据饱和甘汞电极的电极电势温度校正公式计算饱和甘汞电极实验温度时电极

电势:

$$\varphi_{\text{饱和电极}}(T) = 0.2415 - 7.61 \times 10^{-4}(T - 298) \quad (10)$$

(2) 根据电池 B3 和 B4 测定的电动势 E 和 (10) 式所得 $\varphi_{\text{饱和电极}}(T)$, 分别计算铜电极的 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)$ 和锌电极的 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)$;

(3) 由上述 (2) 的结果所得 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)$ 和 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)$, 利用式 (4) 和式 (5) 以及式 (7a) 和式 (7b) 分别计算铜电极的 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)$ 和锌电极的 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)$;

(4) 由上述 (3) 的结果 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)$ 和 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)$, 利用式 (8)、式 (9a) 和式 (9b) 分别计算铜电极的 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(298\text{K})$ 和锌电极的 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(298\text{K})$;

(5) 将 (4) 的结果 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(298\text{K})$ 和 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(298\text{K})$ 分别与 Cu 电极、Zn 电极在 298K 下的标准电极电势文献值 (同学自己查附录表) 比较, 并计算误差, 分析引起误差的原因。

(6) 浓差电池式 (B2) 电动势的理论值可由 (11) 式近似计算, 活度按照式 (7a)、式 (7b) 和表 2-10-1 数据计算。

$$E_{\text{浓差, 理}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{正极}}(\text{CuSO}_4)}{a_{\text{负极}}(\text{CuSO}_4)} \quad (11)$$

将结果与实验所测数据比较并分析产生误差的原因。

(7) 将 (1) ~ (6) 步的数据处理结果记录在表 2-10-3 中。

表 2-10-3 原电池电动势测定实验数据处理结果

电极电势名称 (实验)	电极电势数值 (或电池电动势) (实验)	电极电势数值 (或电池电动势) (文献或理论)	相对误差
$\varphi_{\text{饱和甘汞电极}}(T)/\text{V}$			不填
$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)/\text{V}$			不填
$\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)/\text{V}$			不填
$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(T)/\text{V}$			不填
$\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(T)/\text{V}$			不填
$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus}(298\text{K})$			
$\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\ominus}(298\text{K})$			
$E_{\text{浓差实验}}$			

七、思考题

- (1) 测定电动势为何使用电位差计? 使用万用表是否可以?
- (2) 测定电动势为何使用“盐桥”? 选择“盐桥”应注意什么?

参考文献

- [1] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学(下册)[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.

[3] 天津大学. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.

附录 ZD-WC 型精密数字式电子电位差计

一、特点

ZD-WC 型精密数字式电子电位差计(以下简称 ZD-WC 电位差计)主要用于电动势的精密测定。ZD-WC 电位差计的数字显示采用 6 位及 4 $\frac{1}{2}$ 位两组高亮度 LED 灯, 具有字形美观、亮度高、读数直观等特点。ZD-WC 电位差计的量程: $0 \sim \pm 1999.99 \text{ mV}$; 分辨率: $10 \mu\text{V}$; 精确度: $0.01\% \text{ FS}$ 。

二、仪器外观

ZD-WC 电位差计的面板如图 2-10-1。



图 2-10-1 ZD-WC 电位差计面板

三、功能及操作步骤

插上电源插头, 打开电源开关, 两组 LED 显示灯即亮。

1. 显示

左上方为“电动势指示”6 位数码管显示窗口, 右上方为“平衡指示”5 位数码管显示窗口, 见图 2-10-2。

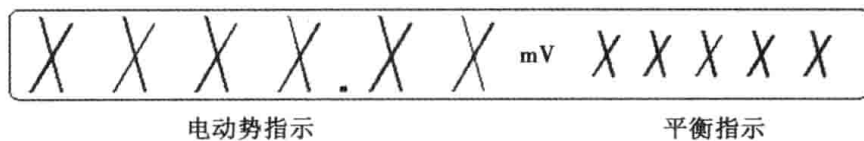


图 2-10-2 ZD-WC 精密数字式电子电位差计显示窗口

(1)“电动势指示”,显示待测电动势值。

(2)“平衡指示”,显示待测电动势值和拨盘电动势值的差值。如显示为 OU.L,则指示被测电动势与设定的拨盘电动势值的差值过大。

2. “外标”

“外标”接线端口见图 2-10-3,用于外接标准饱和电池标定仪器。

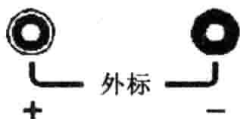


图 2-10-3 ZD-WC 精密数字式电子电位差计外标接线端口

3. “测量”

测量待测电动势值时,将红黑测量线按正负极接在“测量”端口(见图 2-10-4)上。



图 2-10-4 ZD-WC 精密数字式电子电位差计测量接线端口

4. “功能选择”旋钮(图 2-10-5)

(1)“功能选择”旋钮旋至“测量”时,用于测量待测系统电动势值。

(2)“功能选择”旋钮旋至“内标”时,用于设定内部标准电动势值。

(3)“功能选择”旋钮旋至“开路”时,电位差计将不工作,即被测原电池此时无放电反应,“电动势指示”处示数无意义。每次测量读数完毕后,应将“功能选择”旋钮旋至“开路”。

(4)“功能选择”旋钮旋至“外标”时,用于使用外接标准饱和电池标定仪器时对本电位差计进行标定。



图 2-10-5 ZD-WC 精密数字式电子电位差计功能选择旋钮

5. “校准开关”(图 2-10-6)

校准开关用于设定已知标准电动势值时令“平衡指示”置 0。

6. “电动势”设定、测量旋钮

此旋钮用于选定内部标准电动势的大小,分别对应 $\times 1000\text{mV}$, $\times 100\text{mV}$, $\times 10\text{mV}$, $\times 1\text{mV}$, $\times 0.1\text{mV}$, $\times 0.01\text{mV}$ 。

7. 设定内部标准电动势值

左 LED 显示为由拨档开关和电位器设定的已知标准电动势值,以设定已知标准电动



校准开关

图 2-10-6 ZD-WC 精密数字式电子电位差计校准开关

势值 1018.62mV 为例,将 $\times 1000\text{mV}$ 拨档开关拨到 1,将 $\times 100\text{mV}$ 拨档开关拨到 0,将 $\times 10\text{mV}$ 拨档开关拨到 1,将 $\times 1\text{mV}$ 拨档开关拨到 8,将 $\times 0.1\text{mV}$ 拨档开关拨到 6,旋转 $\times 0.01\text{mV}$ 电位器,使电动势指示 LED 的最后一位显示为 2。这时按下“校准开关”使“平衡指示”LED 显示为“00000”,则完成已知标准电动势的设定。(图 2-10-7)

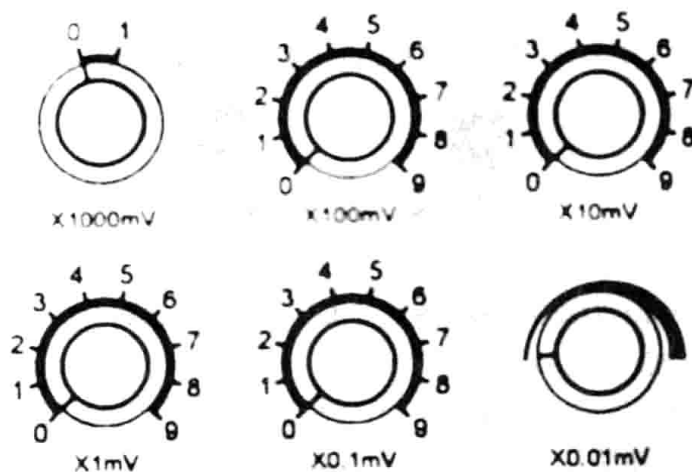


图 2-10-7 ZD-WC 精密数字式电子电位差计量程旋钮

8. 测量

将面板右侧的拨位开关拨至“测量”位置,观察右边 LED 显示值,调节左边拨档开关和电位器直到右边 LED 显示值在“00000”附近,等待电动势指示数码显示稳定下来,此即被测电动势值。值得注意的是,“电动势指示”和“平衡指示”数码显示在小范围内摆动属正常,摆动数值在 ± 1 个字之间。

9. 注意事项

- (1) 仪器不要放置在有强电磁场干扰的区域内。
- (2) 因仪器精度高,测量时应单独放置,不可将仪器叠放,也不要用手触摸仪器外壳。
- (3) 仪器的精度较高,每次调节后,“电动势指示”处的 LED 显示须经过一段时间才能稳定下来。
- (4) 测试完毕后,需将被测原电池及时取下。
- (5) 如仪器正常加电后无显示,请检查后面板上的保险丝是否熔断。

实验十一 电导法测定弱电解质解离常数

一、目的要求

- (1) 了解电解质溶液摩尔电导率的概念,掌握电导率仪使用实验技术。
- (2) 测定强电解质稀溶液的摩尔电导率,并用作图法外推求其无限稀释摩尔电导率。
- (3) 测定弱电解质 CH_3COOH 溶液的摩尔电导率,求算 CH_3COOH 溶液的解离常数 $K^\ominus$ 。

二、实验原理

电解质溶液通过正、负离子的迁移传递电流,导电能力直接与离子的运动速度有关。导电能力由电导 G 来度量,单位为 S 。两电极之间相距为 1 m ,电极面积均为 1 m^2 时所具有的电导称为电导率 κ ,单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。当两电极之间的电解质溶液浓度为 1 mol 时的电导率称为摩尔电导率 Λ_m ,单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。摩尔电导率 Λ_m 与电导率 κ 之间的关系为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (1)$$

Λ_m 随浓度而变,但其变化规律对强电解质和弱电解质是不同的。

对于强电解质的稀溶液有

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c} \quad (2)$$

式中: Λ_m^∞ ——无限稀释溶液的摩尔电导率, Λ_m^∞ 可从 Λ_m 与 $\sqrt{c}$ 的直线关系外推得到。

弱电解质溶液的 Λ_m 与 $\sqrt{c}$ 没有直线关系。弱电解质溶液的 Λ_m^∞ 可根据克尔劳施离子独立运动规律求得;

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \quad (3)$$

式中: $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ ——离子无限稀释溶液的摩尔电导率;

ν_+ 和 ν_- ——解离出的正离子和负离子的物质的量数。

因此,弱电解质溶液的 Λ_m^∞ 可以从强电解质溶液的 Λ_m^∞ 求出。如 CH_3COOH 的 Λ_m^∞ 为

$$\Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) \quad (4)$$

弱电解质的解离度 α 与摩尔电导率 Λ_m 的关系为

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (5)$$

对 1-1 价型弱电解质,若起始浓度为 c ,则解离常数 $K^\ominus$ 为

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{c}{c^\ominus} = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \frac{c}{c^\ominus} \quad (6)$$

因此,测定不同浓度下的 Λ_m ,根据式(6)可以计算出解离常数 $K^\ominus$ 。

三、仪器药品

仪器: DDS-307 型数字电导率仪 1 台、CS501-3C 恒温槽 1 台、电导管 2 个、DJS-1 型铂黑电极 1 个、DJS-10 型铂黑电极 1 个、50 mL 容量瓶 4 个、25 mL 移液管 4 支。

药品: $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液。

四、操作步骤

将恒温槽温度调至 25.0°C 。

1. CH_3COOH 溶液电导率 κ 的测定

用 50 mL 容量瓶将原始 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液稀释 2 倍、4 倍、8 倍,得到四种 CH_3COOH 溶液。

将溶液倒入干净电导管中,液面高于铂电极上沿约 2 cm。将电导管放入恒温槽中,恒温 10 min 后测定其电导率,直到电导率值稳定不变为止。电导率仪的构造和使用方法见本实验附录。同法依次测定进行了稀释 2 倍、4 倍、8 倍的 CH_3COOH 溶液的电导率。

2. HCl 溶液、 CH_3COONa 溶液和 NaCl 溶液电导率 κ 的测定

(1) HCl 溶液。按操作步骤 1 依次测定原始 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液,以及经 2 倍、4 倍、8 倍稀释的 HCl 溶液的电导率。

(2) CH_3COONa 溶液。按操作步骤 1 依次测定原始 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液,以及经 2 倍、4 倍、8 倍稀释的 CH_3COONa 溶液的电导率。

(3) NaCl 溶液。按操作步骤 1 依次测定原始 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液,以及经 2 倍、4 倍、8 倍稀释的 NaCl 溶液的电导率。

实验结束后,切断电源,倒去电导管中的溶液,洗净电导管,注入蒸馏水,并将铂黑电极浸没在蒸馏水中。

五、实验注意事项

- (1) 如果溶液未恒温,将对测量结果有很大影响。
- (2) 铂黑电极插入电极插口时需固定牢固,以免接触不良。测量过程中切勿将铂黑电极与其他物件接触,以免电池常数发生变化。
- (3) 每次测量前应将电导管和电极用蒸馏水洗三遍,再用待测溶液洗三遍。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

将 CH_3COOH 溶液的实验数据及数据处理结果列表(见表 2-11-1)。

恒温槽温度 25.0°C CH_3COOH 溶液原始浓度 _____

表 2-11-1 CH_3COOH 溶液的实验数据

CH_3COOH 溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
电导率 $\kappa/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$				
摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
解离度 α				
解离常数 $K^{\ominus}$				
平均解离常数 $K^{\ominus}$				

2. CH_3COOH 溶液实验数据处理

(1) 将所测得的 4 种 CH_3COOH 溶液的电导率 κ 值代入公式(1), 计算 4 种 CH_3COOH 溶液的摩尔电导率 Λ_{m} 。

(2) 由式(5)计算 4 种 CH_3COOH 溶液的解离度 α ($\Lambda_{\text{m}}^{\infty}$ 用文献值)。

(3) 由式(6)计算 4 种 CH_3COOH 溶液的解离常数 $K^{\ominus}$, 并求其平均值。

3. HCl 溶液、 CH_3COONa 溶液和 NaCl 溶液实验数据的处理

(1) HCl 溶液实验数据的处理。将 HCl 溶液的实验数据及数据处理结果列表(见表 2-11-2)。

恒温槽温度 25.0°C HCl 溶液原始浓度_____

表 2-11-2 HCl 溶液的实验数据

HCl 溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
电导率 $\kappa/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$				
摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				

计算每种 HCl 溶液的摩尔电导率 Λ_{m} 。作 $\Lambda_{\text{m}} \sim \sqrt{c}$ 图, 由直线关系外推至 $c = 0$, 得出 HCl 溶液的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}$ 。

(2) CH_3COONa 溶液实验数据的处理。将 CH_3COONa 溶液的实验数据及数据处理结果列表(见表 2-11-3)。

恒温槽温度 25.0°C CH_3COONa 溶液原始浓度_____

表 2-11-3 CH_3COONa 溶液的实验数据

CH_3COONa 溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
电导率 $\kappa/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$				
摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				

计算每种 CH_3COONa 溶液的摩尔电导率 Λ_m 。作 $\Lambda_m \sim \sqrt{c}$ 图,由直线关系外推至 $c = 0$, 得出 CH_3COONa 溶液的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 。

(3) NaCl 溶液实验数据的处理。将 NaCl 溶液的实验数据及数据处理结果列表(见表 2-11-4)。

恒温槽温度 25.0°C NaCl 溶液原始浓度 _____

表 2-11-4 NaCl 溶液实验数据

NaCl 溶液浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
电导率 $\kappa/\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$				
摩尔电导率 $\Lambda_m/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				
无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty/\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$				

计算每种 NaCl 溶液的摩尔电导率 Λ_m 。作 $\Lambda_m \sim \sqrt{c}$ 图,由直线关系外推至 $c = 0$, 得出 NaCl 溶液的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 。

(4) 将 HCl 溶液、 CH_3COONa 溶液和 NaCl 溶液的实验数据代入式(4), 计算 CH_3COOH 溶液的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ , 并与文献值比较。

文献值: CH_3COOH 溶液无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}, 25^\circ\text{C}) = 39.07 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

七、思考题

(1) 若蒸馏水的电导率为 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 请估算在测量 $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液的摩尔电导率时所引起的误差。

(2) 式(6)适用的条件是什么? 解离常数 $K^\ominus$ 是否随溶液浓度的改变而变化?

(3) 分析外推法得出强电解质稀溶液无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 的误差来源。

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 南京大学化学化工学院. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [3] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [4] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

附录 电导率仪的使用

一、DDS-307 型数字电导率仪

DDS-307 型数字电导率仪的面板如图 2-11-1 所示。

DDS-307 型数字电导率仪是物理化学常用的分析仪器, 适用于测量电解质水溶液的电导率数值, 目前使用较广泛。



图 2-11-1 DDS-307 数字电导率仪面板

DDS-307 型数字电导率仪的使用方法如下:

- (1) 将电源插头插入电源插座内,接通电源,预热 20 min。
- (2) 将“选择”开关指向“检查”位置,“常数”补偿调节旋钮指向“1”刻度线,“温度”补偿调节旋钮指向“25”刻度线。调节“校准”调节旋钮,使仪器显示 100.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (电导率仪上显示的单位)。

(3) 在电导率测量过程中,正确选择电导电极常数对获得较高的测量精度是非常重要的。

调节“常数”补偿调节旋钮,使仪器显示值与所使用电极的电池常数相一致。

- ① 对 DJS-1 型铂电极,若常数为 1.025,则仪器显示为 102.5,测量值即为读数值。
- ② 对 DJS-10 型铂电极,若常数为 10.25,则仪器显示为 102.5,测量值为读数值的 10 倍。

(4) 将“温度”补偿调节旋钮指向“25”刻度线或其他温度刻度值。

(5) 将“选择”开关指向合适的量程位置,如预先不知被测介质电导率的大小,应先把其置于最大电导率挡,然后逐挡选择适当范围,使仪器尽可能显示多位有效数字。此时仪器显示即为溶液的电导率。如使用第四量程时仪器依然超量程,应换用常数为 10 的电导电极,数字显示值需乘以 10。

需要注意的是,若在测量过程中需重新校正仪器,只需将量程开关置于校正位置,即可重新校正仪器,而不必将电极插头拔出,也不必将电极从待测液中取出。仪器的校正挡与“温度”和“常数”调节器的位置有关,因此当温度位置和常数位置确定后,不能随意变动校正调节器的位置,否则影响测量精度。

二、CON200 便携式电导率(水质测试)仪

CON200 便携式水质测试仪(电导率/TDS/盐度)如图 2-11-2 所示。

CON200 便携式水质测试仪(电导率/TDS/盐度)的使用方法:

- (1) 开机后,仪表进入测量状态,默认为电导率测量状态。按 MODE/ESC 键,可在电导率测量模式和总固体溶解量(TDS)测量模式之间转换。按 SET 键,进入参数设置模式,按 CAL/INFO 键,进入电极校正模式。

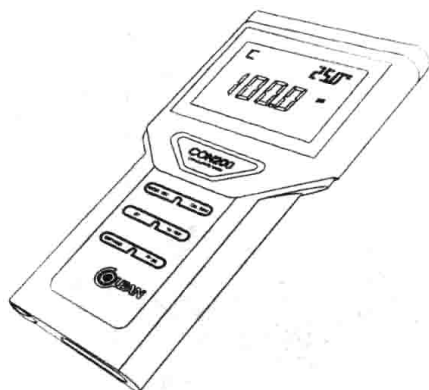
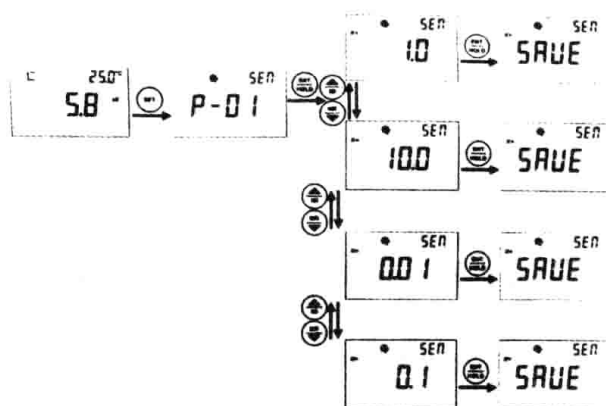


图 2-11-2 CON200 便携式水质测试仪

(2) 在测量模式下按 SET 键进入电极常数 K 值设定提示画面,如图 2-11-3 所示。

图 2-11-3 电导电极 K 值设定提示画面

(3) 从电导电极 K 值设定界面按 ENT/HOLD 键进入,按 ▲/MI 键或 MR/▲键可选择电极常数 $K = 1.0$, $K = 10.0$, $K = 0.01$ 和 $K = 0.1$ 的测量值,最后按 ENT/HOLD 键确认设定完成。按 MODE/ESC 键退回到测量状态,按 ▲/MI 键或 MR/▲键可进行下一参数设定。

(4) 电极常数 $K = 1.0$, 适合中间量程的测量;电极常数 $K = 10$, 适合高量程的测量 (大于 40 mS); 电极常数 $K = 0.1$, 适合低量程的测量 (低于 40 μ S)。

实验十二 固液吸附——醋酸在活性炭上的吸附

一、目的要求

(1) 测定活性炭在醋酸水溶液中对醋酸的吸附作用,并计算活性炭在醋酸溶液中的饱和吸附量和比表面积。

(2) 通过实验验证朗格缪尔吸附等温方程式和弗兰德利希经验公式。

二、基本原理

比表面很大的多孔性或高度分散的物质(如活性炭、硅胶等),在溶液中皆有较强的吸附能力。具有吸附能力的物质称为吸附剂,被吸附的物质称为吸附质。吸附作用取决于吸附剂和吸附质的性质及温度和溶液的浓度。由于吸附剂表面结构的不同,吸附剂对不同的吸附质有着不同的作用,因而吸附剂能够从混合溶液中有选择地吸附某一种溶质。

吸附能力的大小常用吸附量 Γ 表示。 Γ 通常指每克吸附剂上吸附溶质的量。在恒定的温度下,吸附量 Γ 与吸附质在溶液中的平衡浓度 c 有关,弗兰德利希从吸附量和平衡浓度的关系曲线得一经验方程:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = kc^n \quad (1)$$

式中: x ——吸附质的量, mol;

m ——吸附剂的质量, g;

c ——吸附平衡时溶液的浓度, mol · L⁻¹;

k 和 n ——经验常数,由温度、溶剂、吸附质的性质所决定。

将式(1)取对数,则有

$$\lg \frac{\Gamma}{[\Gamma]} = n \lg \frac{c}{[c]} + \lg \frac{k}{[k]} \quad (2)$$

根据式(2),以 $\lg \Gamma$ 对 $\lg c$ 作图,由直线斜率和截距可以求得 k 和 n 。

朗格缪尔吸附方程式是基于吸附过程的单分子层吸附理论。在吸附平衡时,吸附量与吸附质在溶液中的平衡浓度有关。在平衡浓度为 c 时,吸附量 Γ 为

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc} \quad (3)$$

式中: Γ_{∞} ——饱和吸附量, mol · g⁻¹;

b ——吸附系数, L · mol⁻¹;

c ——吸附作用的平衡常数,由吸附剂和吸附质的性质及温度所决定。

将式(3)变换为

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}c + \frac{1}{\Gamma_{\infty}b} \quad (4)$$

以 c/Γ 对 c 作图,由直线斜率可以求得饱和吸附量 Γ_{∞} ,结合截距可以求得吸附系数 b 。

根据饱和吸附量 Γ_{∞} 的数值,按照单分子层吸附的模型,可以近似计算吸附剂的比表面积 S 。

$$S = \Gamma_{\infty} L S_0 = 1.46 \times 10^5 \Gamma_{\infty} \quad (5)$$

式中: L ——阿伏伽德罗常数;

S_0 为吸附质分子的截面积(每个醋酸分子的截面积为 0.243 nm^2)。

根据式(5)所得的比表面积,往往要比实际数值小一些。原因是忽略了界面被溶剂占据的部分;吸附剂表面上有小孔,脂肪酸不能钻进去。但是用这一方法测定时手续简便,又不需要特殊仪器,是了解固体吸附剂性能的一种简便方法。

本实验测定的是活性炭在醋酸溶液中对醋酸的吸附情况,其吸附量可以根据吸附前后醋酸溶液浓度的变化来计算:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad (6)$$

式中: Γ ——吸附量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;

c_0 ——吸附前溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

c ——吸附平衡时溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——溶液的体积, L;

m ——吸附剂的质量, g。

三、仪器和药品

仪器:SHZ-82A 型恒温水浴振荡器 1 台,150 mL 带塞锥形瓶、漏斗、烧杯(干燥)各 6 个,50 mL 碱式滴定管 2 支,250 mL 锥形瓶 2 只,50 mL 移液管、25 mL 移液管、20 mL 吸量管、10 mL 吸量管、5 mL 吸量管各 2 支。

药品:活性炭、 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液、5% 酚酞指示剂。

四、操作步骤

1. 溶液的配制

将 6 个 150 mL 带塞干燥锥形瓶编号。然后每瓶中准确称取活性炭 1 g。按表 2-12-1 配制不同浓度的醋酸溶液。

表 2-12-1 醋酸溶液的配制

实验瓶号	1	2	3	4	5	6
$0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液体积/mL	5	10	25	50	75	100
蒸馏水体积/mL	95	90	75	50	25	0

2. 溶液的滴定

将各瓶加好样后塞紧塞子,置于恒温水浴振荡器中振荡(SHZ-82A 恒温水浴振荡器的使用见本实验附录),使溶液达到吸附平衡。稀溶液较浓溶液易达到吸附平衡,因此在恒温振荡 40 min 后,先取稀溶液(1 号溶液)进行过滤滴定,浓溶液继续振荡 10~20 min。

将达到吸附平衡的醋酸溶液过滤,其滤纸不要用水浸湿,用干燥的烧杯接收滤液。由于吸附后醋酸溶液的浓度不同,所以吸取滤液体积不同。用移液管吸取 1 号滤液 30 mL,用标准 NaOH 溶液滴定,酚酞做指示剂。每种溶液平行滴定 2 次,取体积的平均值作为 V_{NaOH} 。同理,吸取 2 号滤液 25 mL,3 号滤液 20 mL,4 号滤液 15 mL,5 号和 6 号滤液各 10 mL,将滤液用蒸馏水稀释到 30 mL,分别用标准 NaOH 溶液进行平行滴定。

五、实验注意事项

- (1) 实验要在恒温水浴振荡器中恒温振荡 40 min 以上,使溶液达到吸附平衡。
- (2) 吸附过程中使用的锥形瓶、漏斗、烧杯必须是干燥的。
- (3) 在实验操作过程中应防止较浓醋酸溶液挥发,以免引起误差。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

将实验数据及数据处理结果列表(见表 2-12-2)。

吸附温度_____ CH_3COOH 溶液浓度_____ NaOH 溶液浓度_____

表 2-12-2 实验数据处理

实验瓶号	1	2	3	4	5	6
活性炭质量 m/g						
醋酸溶液总体积 V/L	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
吸取滤液体积 $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}/\text{mL}$	30	25	20	15	10	10
滴定 NaOH 体积 $V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$						
平均值 $V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$						
吸附前的醋酸浓度 $c_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$						
吸附平衡时的醋酸浓度 $c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$						
吸附量 $\Gamma/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$						
$(c/\Gamma)/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$						
$\lg \Gamma$						
$\lg c$						

2. 实验数据处理

- (1) 计算各瓶中吸附前醋酸溶液的浓度 c_0 和吸附平衡时醋酸溶液的浓度 c (根据滴定

所用 NaOH 体积), 根据式(6)计算不同浓度溶液的吸附量 Γ 。

(2) 以吸附量 Γ 对平衡浓度 c 作吸附等温线。

(3) 以 $\lg \Gamma$ 对 $\lg c$ 作图, 由直线斜率和截距求出 k 和 n 。

(4) 以 c/Γ 对 c 作图, 由直线斜率求出饱和吸附量 Γ_{∞} 和吸附系数 b 。将 Γ_{∞} 值用虚线作一水平线于 $\Gamma \sim c$ 图上, 这一虚线即是吸附量 Γ 的渐近线。

(5) 根据式(5)计算活性炭的比表面积 S 。

七、思考题

(1) 吸附作用与哪些因素有关? 它有何用途?

(2) 为什么吸附过程中使用的锥形瓶、漏斗、烧杯必须是干燥的?

(3) 朗格缪尔吸附模型与 BET 吸附模型的区别是什么?

参考文献

[1] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

[2] 湖南大学化学化工学院. 基础化学实验[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

[3] 孙尔康. 物理化学实验[M]. 南京: 南京大学出版社, 2009.

[4] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004

附录 SHZ-82A 型恒温水浴振荡器的使用

SHZ-82A 型恒温水浴振荡器如图 2-12-1 所示。

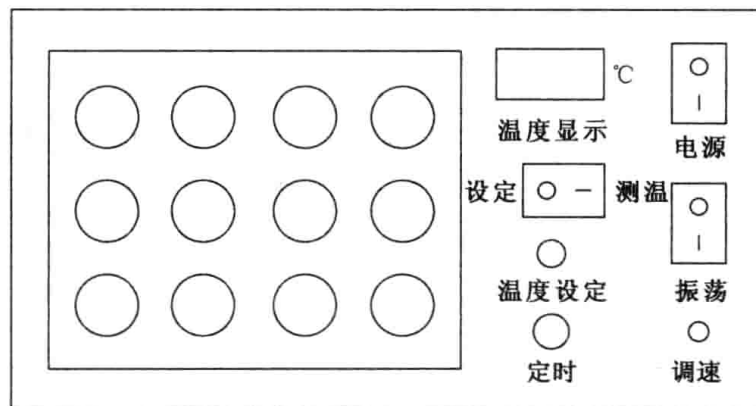


图 2-12-1 SHZ-82A 型恒温水浴振荡器

恒温水浴振荡器的使用方法: 打开电源开关, 用定时旋钮设定所需恒温时间。将“测量和设定”按钮置于设定挡, 旋转温度设定旋钮设定所需实验温度。将“测量和设定”按钮置于测量挡, 同时开动振荡器, 调整调速旋钮使振荡速度合适。若水浴温度低于设定温度, 加热器便开始加热。当水浴温度达到设定温度后, 加热器停止加热。

实验十三 液体黏度的测定

一、目的要求

- (1) 掌握恒温槽的调节和使用。
- (2) 明确流体黏度的测定原理,掌握奥氏黏度计测定液体黏度的方法。
- (3) 测定无水乙醇的绝对黏度。

二、实验原理

流体黏度是相邻流体层运动时内摩擦力的一种量度。黏度分为绝对黏度和相对黏度。绝对黏度是指单位面积的流层以单位速率相对于单位距离的流层流出时所需的切向力,用希腊字母 η 表示(简称黏度),单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。相对黏度是某液体黏度与标准液体黏度之比,用 η_r 表示,无量纲。

黏度的大小取决于物质的本性和温度。测定黏度时通常测定一定体积的流体流经一定长度垂直的毛细管所需的时间,然后根据下列泊塞耳公式计算其黏度。

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 V l} \quad (1)$$

式中: V —— t 时间内流经毛细管的液体体积;

p ——毛细管两端的压力差;

r ——毛细管半径;

l ——毛细管长度。

直接由实验测定液体的绝对黏度是比较困难的。通常采用测定液体对标准液体的相对黏度,已知标准液体的黏度,就可以算出待测液体的绝对黏度。

假设相同体积的待测液体和标准液体,分别流经同一毛细管黏度计,则

$$\eta_{\text{待}} = \frac{\pi r^4 p_1 t_1}{8 V l} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{标}} = \frac{\pi r^4 p_2 t_2}{8 V l} \quad (3)$$

式(2)与式(3)相比,得:

$$\frac{\eta_{\text{待}}}{\eta_{\text{标}}} = \frac{p_1 t_1}{p_2 t_2} = \frac{h g \rho_1 t_1}{h g \rho_2 t_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (4)$$

式中: h ——液体流经毛细管的高度;

ρ_1 ——待测液体的密度;

ρ_2 ——标准液体的密度。

因此,用同一根玻璃毛细管黏度计,在相同的条件下,两种液体的黏度比即等于它们

的密度与流经时间的乘积比。若将水作为已知黏度的标准液体(其黏度和密度可查阅手册),则通过式(4)可以计算待测液体的绝对黏度。

毛细管黏度计有乌氏黏度计和奥氏黏度计。奥氏黏度计(如图 2-13-1 所示)适用于测定低黏滞性液体的相对黏度。使用奥氏黏度计测定时,标准液体和待测液体的体积必须相同,因为液体自由流下时所受的压力差与黏度管中液面的高度有关。

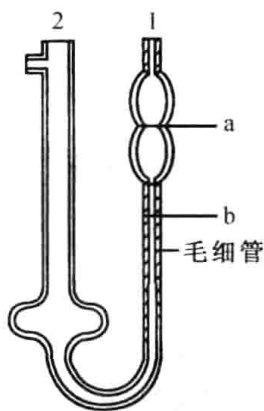


图 2-13-1 奥氏黏度计

温度对液体黏度的影响较大,二者的关系可表示为

$$\lg \eta = \frac{A}{T} + B \quad (5)$$

式中: A 和 B ——液体的特性常数。

通过实验数据以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图,根据图中直线关系即可求出 A 和 B 。

三、仪器药品

仪器:HK-1D 型玻璃恒温槽 1 套、奥氏毛细管黏度计 1 支、搅拌器 1 套、10 mL 移液管 2 支、洗耳球 1 个、秒表 1 块。

药品:无水乙醇若干。

四、操作步骤

1. 无水乙醇流经黏度计所需时间的测定

(1) 调节恒温槽温度至 25°C (HK-1D 型玻璃恒温槽的使用见本实验附录)。

(2) 取一支洗净并烘干的黏度计,用移液管吸取 10 mL 无水乙醇注入黏度计管 2 中(见图 2-13-1),然后将黏度计垂直固定于恒温槽中(确保刻度线 a 在水面以下),恒温 10 min。

(3) 恒温后,用洗耳球吸黏度计管 1 中(见图 2-13-1)的液体,使液面沿毛细管上升至刻度线 a 以上。然后让管中液体自由流下,当液面流至刻度线 a 时,立即按动秒表计时,记录液面从刻度线 a 流到刻度线 b 的时间。重复测定液体流经时间,直到两次结果之差小于 0.2 s 为止。

(4) 调节恒温槽温度至 30°C , 35°C , 40°C , 分别按上述方法测定无水乙醇从刻度线 a

上升到刻度线 b 的时间。

(5) 倾出黏度计中的无水乙醇,用蒸馏水洗净黏度计。

2. 蒸馏水流经黏度计所需时间的测定

用移液管吸取 10 mL 蒸馏水注入黏度计,按方法 1 分别测定蒸馏水在恒温 25℃, 30℃, 35℃ 和 40℃ 时从 a 上升到刻度线 b 的时间。

五、注意事项

(1) 黏度计必须洁净、干燥。黏度计易碎,使用黏度计时务必谨慎操作。

(2) 黏度计应垂直固定在恒温槽内,因为倾斜会造成液位差变化,引起测量误差。

(3) 整个实验必须使用同一支黏度计进行测定。

(4) 毛细管黏度计的毛细管内径,可根据所测物质的黏度而定。一般选择测水时流经毛细管的时间在 120 s 左右为宜。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

将无水乙醇的实验数据列表(见表 2-13-1)。

表 2-13-1 无水乙醇的实验数据

实验温度/℃	25	30	35	40
流经时间/s				
平均时间 t_L /s				

将蒸馏水的实验数据列表(见表 2-13-2)。

表 2-13-2 蒸馏水的实验数据

实验温度/℃	25	30	35	40
流经时间/s				
平均时间 t_L /s				

2. 实验数据处理

(1) 从附录中查得实验温度下水的黏度、水的密度及无水乙醇的密度,由式(4)计算实验温度下无水乙醇的绝对黏度 η_L 。将数据处理结果列表(见表 2-13-3)。

表 2-13-3 黏度实验数据处理 I

实验温度/℃	25	30	35	40
水的密度 $\rho_{\text{水}}/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$				
水的黏度 $\eta_{\text{水}}/\text{Pa} \cdot \text{s}$				
乙醇的密度 $\rho_{\text{乙}}/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$				
水的流经时间 $t_{\text{水}}/\text{s}$				
乙醇的流经时间 $t_{\text{乙}}/\text{s}$				
乙醇的黏度 $\eta_{\text{乙}}/\text{Pa} \cdot \text{s}$				

(2) 以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图, 根据式(5)的直线关系求出无水乙醇的温度特性常数 A 和 B , 将数据处理结果列表(见表 2-13-4)。

表 2-13-4 黏度实验数据处理 II

实验温度/℃	25	30	35	40
$\lg \eta_{\text{乙}}/\text{Pa} \cdot \text{s}$				
$(1/T)/\text{K}^{-1}$				
A/K				
B				

七、思考题

- (1) 液体黏度与温度有何关系?
- (2) 简述测定流体黏度的原理和方法。
- (3) 为什么整个实验必须使用同一支黏度计进行测定?

参考文献

- [1] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [3] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [4] 湖南大学化学化工学院. 基础化学实验[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

附录 HK-1D 型玻璃恒温槽的使用

HK-1D 型玻璃恒温槽温度控制器及装置如图 2-13-2 所示。

HK-1D 型玻璃恒温槽的使用:

打开温度控制器开关, 将“测量和设定”按钮置于设定挡, 旋转温度设定旋钮设定所

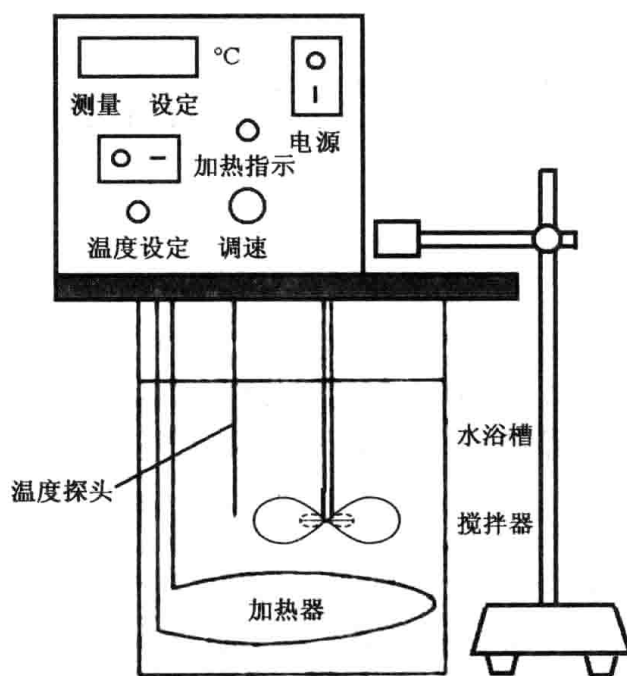


图 2-13-2 恒温槽温度控制器及装置

需实验温度。将“测量和设定”按钮置于测量挡,同时开动搅拌器,调整调速旋钮使转速合适,使水浴温度平衡。若水浴温度低于设定温度,加热器便开始加热。当水浴温度达到设定温度后,加热器停止加热。通过数字显示屏可以观测实验温度的变化。

实验十四 最大压气泡法测定液体的表面张力

一、目的要求

- (1) 掌握最大压气泡法测定溶液表面张力的原理和方法。
- (2) 了解表面张力的性质、表面自由能的意义及表面张力和吸附的关系。
- (3) 熟悉利用吉布斯吸附方程式计算吸附量与浓度的关系的方法。

二、基本原理

一般地,溶液表面分子在外侧方向除了与气相物质分子作用外,不存在与其他物质分子的作用,因而溶液表面分子比内部分子具有更高的平均位能,所以液体有尽量缩小表面积的趋势。从热力学观点看,液体表面缩小是一个自发过程,将使体系总自由能减少。欲使液体增大单位面积时,要由外界对液体做功,其所需要的能量称为液体的表面自由能或表面能。液体表面积的缩小将使其达到尽可能低的位能状态,所以自由小液滴常呈球形。

表面张力是液体的重要性质之一,液体的表面张力与温度有关,温度越高,表面张力越小,到达临界温度时,表面张力趋近于零。液体的表面张力也与液体的浓度有关,在溶剂中加入溶质,表面张力就要发生变化。物体表面分子和内部分子所处的境遇不同,表面层分子受到向内的拉力,所以液体表面都有自动缩小的趋势。如果把一个分子由内部移到表面,就需要对抗拉力而做功。在温度、压力和组成恒定时,可逆的使表面增加 dA 所需对体系做的功叫表面功,可以表示为

$$-\delta W = \gamma dA \quad (1)$$

式中: γ ——比例常数。

γ 为作用在界面上每单位长度边缘上的力,通常称为表面张力。 γ 也称为表面自由能,其单位是 $J \cdot m^{-2}$ 。 γ 表示液体表面自动缩小趋势的大小,其量值与液体的成分,溶液的浓度、温度及表面气氛等因素有关。

表面张力的产生是由于表面分子受力不均衡引起的,当一种物质加入后,对某些液体(包括内部和表面)及液体的表面结构会带来强烈的影响,则必然引起表面张力的改变。根据吉布斯函数最低原理,溶质能降低液体(溶剂)的表面吉布斯函数时,表面层溶质的浓度比内部大;反之,若使表面吉布斯函数增加,则溶质在表面的浓度比内部小。这两种现象都叫溶液的表面吸附。在一定温度和压力下,溶液的表面吸附量与溶液的表面张力和溶液的本体浓度有关。从热力学方法可导出它们之间的关系,即吉布斯(Gibbs)吸附方程式

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \quad (2)$$

式中: Γ ——单位表面上被吸附物质的量,即表面吸附量, $mol \cdot m^{-2}$;

γ ——表面张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$;

T ——热力学温度, K ;

c ——吸附达平衡时溶质在介质中的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;

R ——摩尔气体常量, 通常为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

当 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T < 0$ 时, $\Gamma > 0$, 称为正吸附。这时溶质的加入使表面张力下降, 随溶液浓度的增加, 表面张力降低。这类物质称为表面活性物质。反之, 当 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_T > 0$ 时, $\Gamma < 0$, 称为负吸附, 这类物质称为非表面活性物质。人们感兴趣的是表面活性物质, 这类物质具有不对称性结构 (O—), 由极性的亲水基团 (O) 和非极性的疏水基团 (—) 构成。在水溶液表面, 极性部分指向液体内部, 非极性部分指向空气, 表面活性物质分子在溶液表面排列情况随溶液浓度不同而异, 如图 2-14-1 所示。当浓度很小时, 分子排列如图 2-14-1a 所示; 浓度增大时, 分子排列如图 2-14-1b 所示; 当浓度增加到一定程度时, 被吸附分子占据了所有表面, 形成饱和吸附层, 如图 2-14-1c 所示。

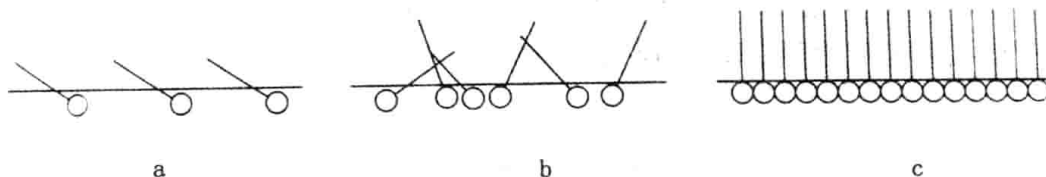


图 2-14-1 被吸附分子在溶液表面上的排列

以表面张力对浓度作图, 绘出的 $\gamma \sim c$ 曲线如图 2-14-2 所示, 在开始时 γ 随浓度的增加而迅速下降, 之后变化得比较缓慢。

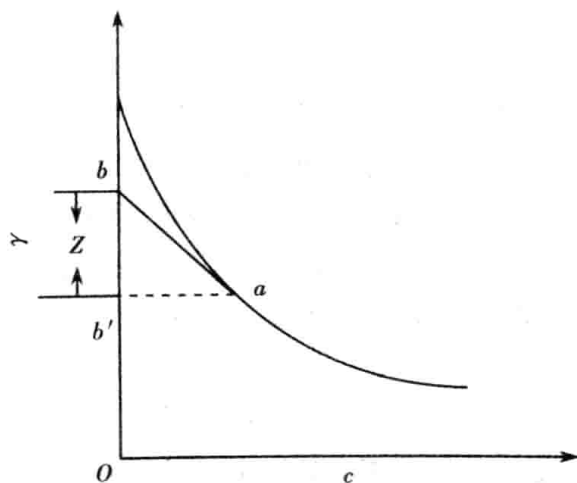


图 2-14-2 表面张力与浓度的关系

因此, 从 Gibbs 关系式可看出, 只要测出不同浓度溶液的表面张力, 以 γ 对 c 作图, 在图中的曲线上任选一点 i 作不同浓度的切线, 把切线的斜率代入 Gibbs 吸附公式, 即可求出气—液界面上的 (过剩量) 吸附量 Γ 值。

在一定的温度下, 吸附量与溶液浓度之间的关系由 Langmuir 等温式表示:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc} \quad (3)$$

式中： Γ_{∞} ——饱和吸附量；

b ——为经验常数，与溶质的表面活性大小有关。

将(3)式化成直线方程，则

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{b\Gamma_{\infty}} \quad (4)$$

若以 $\frac{c}{\Gamma}$ 对 c 作图，可得一直线，直线斜率的倒数即为 Γ_{∞} 。

假若在饱和吸附的情况下，在气—液界面上铺满一单分子层，则可应用下式求得被测物质的横截面积 S_0 。

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} L} \quad (5)$$

式中： L ——阿伏伽德罗常数。

测量表面张力的方法很多，如毛细管上升法、滴重法、拉环法等。本实验选用单管式最大压气泡法，装置和原理如图 2-14-3 所示。

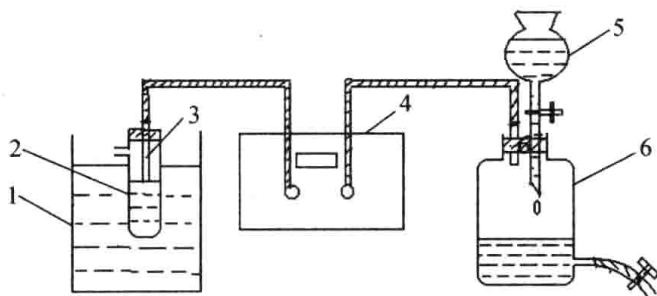


图 2-14-3 表面张力仪装置原理示意图

1. 恒温容器；2. 带支管试管；3. 玻璃毛细管；4. 数字式微压差测量仪；5. 滴液漏斗；6. 磨口瓶

当表面张力仪中的毛细管端面与待测液体表面相切时，液面即沿毛细管上升。打开滴液漏斗的活塞，使水缓慢下滴而增加系统压力，这样毛细管内液面上受到一个比试管中液面上大的压力，当此压力差在毛细管端面上产生的作用力稍大于毛细管液体的表面张力时，气泡就从毛细管端口处逸出，这一最大压力差可由数字式微压差测量仪上读出，其关系为

$$P_{\text{最大}} = P_{\text{大气}} - P_{\text{系统}} = \Delta p \quad (6)$$

若毛细管半径为 r ，气泡由毛细管端口处逸出时受到向下的总压力为 $\pi r^2 p_{\text{最大}}$ ，气泡在毛细管受到的表面张力引起的作用力为 $2\pi r\gamma$ ，刚发生气泡自毛细管端口处逸出时，上述两力相等，即

$$\pi r^2 p_{\text{最大}} \quad (7)$$

$$\pi r^2 p_{\text{最大}} = \pi r^2 \Delta p = 2\pi r\gamma \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{r}{2} \Delta p \quad (9)$$

若用同一根毛细管,对两种具有表面张力为 γ_1 和 γ_2 的液体而言,则有下列关系:

$$\gamma_1 = \frac{r}{2} \Delta p_1$$

$$\gamma_2 = \frac{r}{2} \Delta p_2$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}$$

则 $\gamma_1 = \gamma_2 \Delta p_1 / \Delta p_2 = K \Delta p_1$ (10)

只有气泡半径等于毛细管半径时,气泡的曲率半径最小,产生的附加压力最大,此时压力计上的 Δp 也最大,所以在测得压力计上的最大 Δp 对应的 r 即为毛细管半径。毛细管半径不易测得,但对同一仪器又是同一常数,即 $K = \frac{r}{2}$ 。

以已知表面张力的液体为标准,以公式(10)即可求出其他液体的表面张力 γ_1 。

三、仪器药品

仪器:恒温装置1套、数字式微压差测量仪1台、吹风机1台、带有支管的试管(带胶塞)1支、毛细管($r = 0.15 \sim 0.02 \text{ mm}$)1根。

药品:乙醇系列溶液、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、 $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇、纯蒸馏水、洗液。

四、实验步骤

(1)仪器的清洗。将毛细管和试管用洗液浸泡几分钟后,用自来水和蒸馏水冲洗干净,再用吹风机吹干,不要留有水珠,使毛细管有很好的润湿性。

(2)调节恒温水浴的温度为 25°C 。

(3)仪器常数和表面张力测定。

先测水(标准样)后测乙醇系列溶液。

以下按照 ZP-MPY 型表面张力仪(详见附录)的操作步骤进行。

(1)打开电源,把表面张力管上下水嘴通上恒温水,样品应恒温 10 min 达平衡。

(2)连接好毛细管及硅胶管至仪器后面板的压力出嘴口。

(3)放入样品约 5 mL 到表面张力管中,再插入毛细管。

(4)缓慢调整表面张力管下部的放液阀直到毛细管与液面相切的位置。

(5)把仪器前面板上的“压源”钮置于“关”,“调压”钮置于“大”,“切换”钮置于“零点”,此时按前面板显示屏下的置零键,使显示为“00000 Pa”。

(6)把“压源”钮置于“开”,“切换”钮置于“测量”,此时看到毛细管在液面部有连续的气泡出现。

(7)调整“调压”钮至最小“小”,关闭抽气,观察系统压差是否变化,确认系统是否漏气。停 1 min 左右,若显示的压力值基本不变,说明系统不漏气。

(8)将“调压”钮往“大”的方向调整,直至控制出泡速度为 $3 \sim 5 \text{ s}$ 出一个泡,读取最大

压力值 Δp_i , 平行测定至少三次求平均值 $\Delta p_{\text{平}}$ 。

(9) 待测样品表面张力的测定。用少量待测液冲洗毛细管 2~3 次, 向试管中倒入待测液, 按浓度由稀到浓测定, 方法同上。

五、注意事项

- (1) 应确保温度恒定。
- (2) 测定用的毛细管一定要洗干净, 否则气泡可能不能连续稳定地流过。
- (3) 毛细管一定要保持垂直, 尖端刚好与液面相切。
- (4) 实验中使用同一毛细管。
- (5) 保持出泡速度的恒定。仪器系统不能漏气。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

将实验数据填入表 2-14-1。

表 2-14-1 液体表面张力测定实验数据记录表

浓度 $c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	$\Delta p_1/\text{Pa}$	$\Delta p_2/\text{Pa}$	$\Delta p_3/\text{Pa}$	$\Delta p_{\text{平}}/\text{Pa}$

2. 实验数据处理

(1) 由实验温度时水的表面张力 (25°C : $71.97 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 30°C : $71.18 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 算出毛细管常数 K 。

(2) 由实验结果计算溶液的表面张力 γ , 并作 $\gamma \sim c$ 曲线。

(3) 在 $\gamma \sim c$ 曲线上取五六个点分别作切线, 求出不同浓度下的吸附量 Γ 。

(4) 用 $c/\Gamma \sim c$ 作图, 由直线斜率求出 Γ_∞ 。

(5) 根据公式计算乙醇分子的横截面积 S_0 。

(6) 处理结果填入表 2-14-2。

表 2-14-2 液体表面张力测定实验数据处理记录表

$c/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\gamma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$(\partial\gamma/\partial c)_T/A$	$\Gamma/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$(c/\Gamma)/B$	$\Gamma_\infty/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	S_0/m^2

注: A 为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$; B 为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ 。

七、思考题

- (1) 本实验中为什么要读取最大压差?
- (2) 本实验中为何要保持玻璃仪器的清洁?
- (3) 可否将毛细管前管插入到溶液内部进行测量,为什么?
- (4) 表面张力的测定还有其他什么方法?

参考文献

- [1] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M].5 版. 北京:高教出版社,2006.
- [2] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,2010.
- [3] 王舜,何道法,钟爱国. 物理化学组合实验[M]. 北京:科学出版社,2011.
- [4] 顾月株,宋淑娥. 基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M].2 版. 北京:化学工业出版社,2007.
- [5] 胡晓洪,刘七潞,梁舒淬. 物理化学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [6] 庙浩东,吕德义,周向东. 新编基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M].北京:化学工业出版社,2008

附录 ZP-MPY 型表面张力实验装置

一、特点

该装置用于最大气泡法测量表面张力,具有调压、稳压、加压功能,可调整最小值(0.5 Pa)、蓝屏液晶显示屏,无须表面张力玻璃仪器,出泡速度可调,使用方便,无汞污染、安全可靠。

二、仪器外观

- (1) 前面板(图 2-14-4)。
- (2) 后面板(图 2-14-5)。

三、操作步骤

- (1) 打开电源。

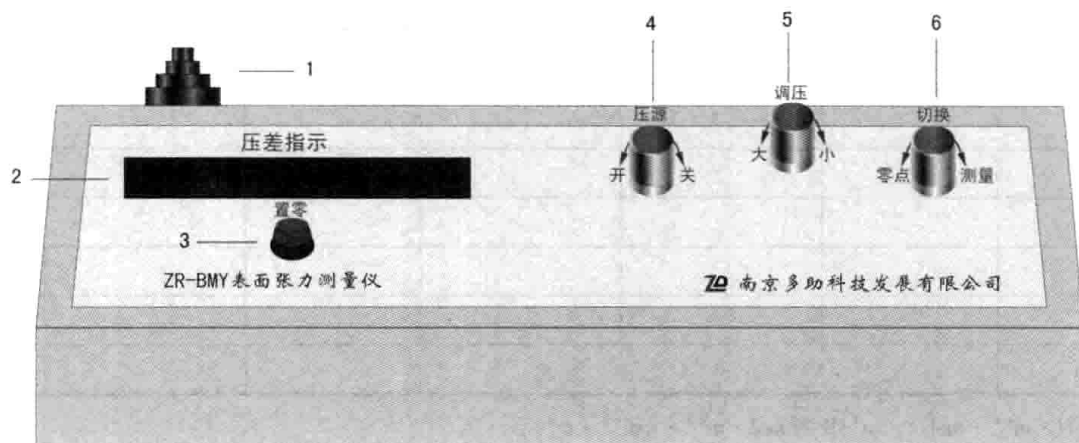


图 2-14-4 ZP-MPY 型表面张力实验装置前面板

1. 支架座; 2. 压差显示窗口; 3. 置零件; 4. 压源钮; 5. 调压钮; 6. 切换钮

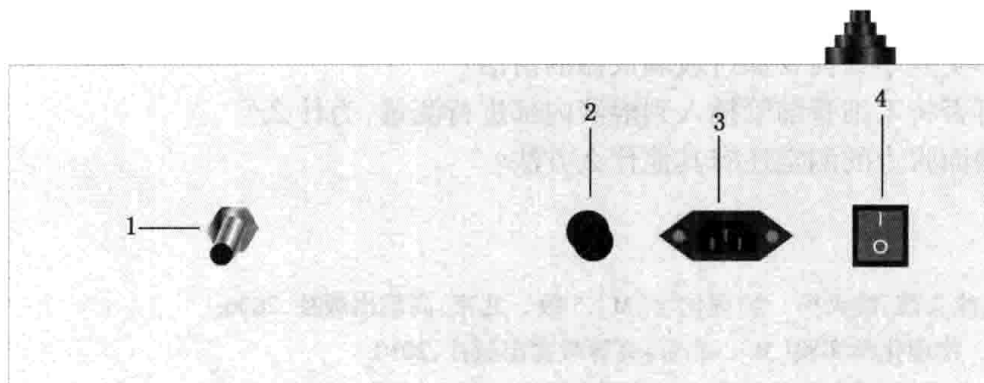


图 2-14-5 ZP-MPY 型表面张力实验装置后面板

1. 压力出嘴口; 2. 保险丝盒; 3. 电源插座; 4. 电源开关

- (2) 连接好毛细管及硅胶管至仪器后面板的压力出嘴口。
- (3) 放入样品(约 5 mL)到表面张力管中,再插入毛细管。
- (4) 缓慢调整表面张力管下部的放液阀直到毛细管与液面相切的位置。
- (5) 把仪器前面板上的“压源”钮置于“关”,“调压”钮置于“大”,“切换”钮置于“零点”,此时按前面板显示屏下的置零键,使显示为“00000 Pa”。
- (6) 把“压源”钮置于“开”,“切换”钮置于“测量”,此时看到毛细管在液面上有连续的气泡出现。
- (7) 将“调压”钮往“小”的方向调整,可以看到毛细管的出泡速度在降低,直至出泡速度到合适的程度(5 s 左右出一个泡)。
- (8) 记录下每一个出泡的最大值,即为 Δp_i ,测三次取平均值即为 $\Delta p_{\text{平}}$ 。
- (9) 绝对压 $p = p_0 + \Delta p_{\text{平}}$, p_0 为当天的大气压。
- (10) 把表面张力管上下水嘴通上恒温水,做不同浓度样品对应的表面张力实验。

实验十五 沉降分析

一、目的要求

- (1) 掌握沉降分析的基本原理。
- (2) 学习用沉降分析的方法测定固体微粒的粒径分布。
- (3) 了解扭力天平的使用方法。

二、实验原理

利用物质颗粒在介质中的沉降速率来测定物质的分散度,即测定固体粉末粒子大小的分布情况的实验方法称为沉降分析法。

根据斯托克斯(Stokes)定律,半径为 r 的球形粒子在恒定的外力作用下,在黏度为 η 的均相介质中作等速运动,其速率为 v ,则粒子所受到的阻力(摩擦力) f 由式

$$f = 6\pi\eta rv \quad (1)$$

所决定,若外力是重力,当颗粒的下降速率恒定后,摩擦力应等于重力,即

$$6\pi\eta rv = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (2)$$

式中: ρ ——颗粒密度;

ρ_0 ——介质密度;

g ——重力加速度。

将(2)式化简得

$$v = \frac{2}{9}gr^2 \frac{\rho - \rho_0}{\eta} \quad (3)$$

若知道颗粒的沉降速度,则利用(3)式可解得颗粒半径 r :

$$r = \sqrt{\frac{9}{2g}} \sqrt{\frac{\eta v}{\rho - \rho_0}} \quad (4)$$

在导出斯托克斯公式时有下述假定:①颗粒是球形的;②和介质的分子相比,颗粒要大得多;③和正在下降的颗粒相比,液体体积要大得多;④颗粒做等速运动,因此速率不应太大,不超过某一极限值。实际上,悬浮液中的颗粒常常不是球形的,而由(4)式得出的半径并非真正的实际半径,而是具有相同质量和运动速率的颗粒的有效半径,或称等当半径。

上述条件规定了在进行沉降分析时,分散介质的浓度不能很大,一般在1%与2%之间,否则颗粒间的相互作用会改变颗粒的沉降情形。另外,条件a与d也规定了沉降分析的应用范围,颗粒大小在0.1~50 μm 之间,故沉降分析不适用于典型的胶体溶液。当颗粒小于0.1 μm 时,可以在离心场中进行沉降分析,而大于50 μm 的颗粒可用金属筛分离。

假设沉降颗粒均匀地分布在介质中,并设所有颗粒大小完全一样、沉降速率相等。若按图2-15-1装置称量不同时间 t_i 落在盘中的颗粒质量 P_i ,绘出 $P \sim t$ 曲线(沉降曲线),其

形状如图 2-15-2a 所示,为一条通过原点的直线,其斜率决定于颗粒的浓度、大小及介质的性质,而直线的长短决定于液面至盘的高度 h 和颗粒的沉降速率。至 t_1 时,原来处在液面的颗粒亦全部落在盘上,盘的质量不再改变,根据 t_1 和 h 可算出颗粒的沉降速率 v ,将 $v = \frac{h}{t_1}$ 代入(4)式,即可求出颗粒的半径 r 。

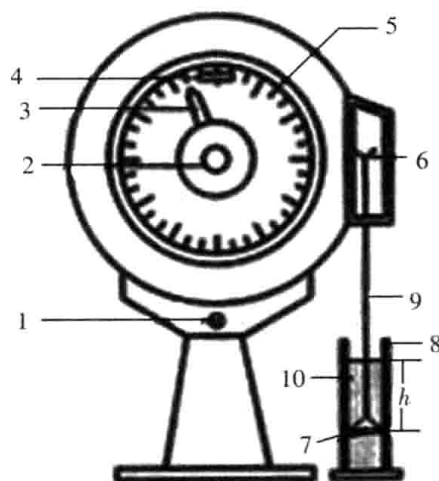


图 2-15-1 沉降分析装置图

1. 制动旋钮; 2. 读数旋钮; 3. 读数指针; 4. 平衡指针; 5. 刻度盘; 6. 秤钩; 7. 沉降小盘; 8. 沉降筒; 9. 玻璃吊杆; 10. 悬浮液

对于含两种半径颗粒的分散体系,其沉降曲线的形状如图 2-15-2b 所示, OA 段代表两种粒子同时沉降的线段,斜率大;至 t_1 时,只剩第二种颗粒沉降,沉降曲线发生曲折,按 AB 段上升;至 t_2 时,两种颗粒均已沉降,质量不再改变。由 t_1, t_2 及 h 可求出两种粒子的大小,而其对应质量可通过 BA 线段的延长线和纵轴的交点 S 求得, OS 为第一种颗粒的质量, $P_c S$ 为第二种颗粒的质量。

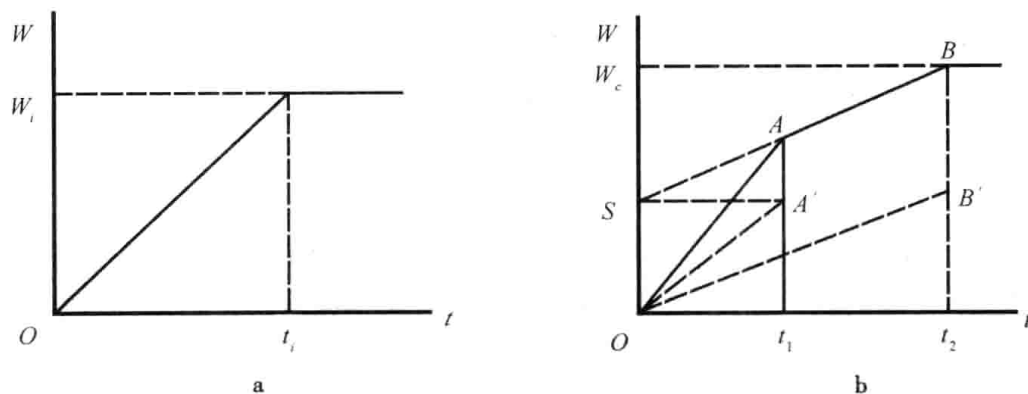


图 2-15-2 分散体系的沉降曲线

实际上我们所遇到的悬浮液均为颗粒半径连续分布的体系,其沉降曲线一般为图 2-15-3 所示的形状,在任意时间 t_1 已沉降的颗粒总量为 P_1 ,按其大小可分为两部分:

(1) 颗粒半径 $\geq r_1 (K\sqrt{h/t_1})$ 已全部沉降的部分,其质量为 S_1 。

(2) 半径 $\leq r_1$,而在 t_1 时仍继续沉降的颗粒,其已沉降质量为 m_1 。由于它们到 t_1 时仍以同样速率继续沉降,其沉降速率可由 A 点的斜率 dP/dt 表示,因此

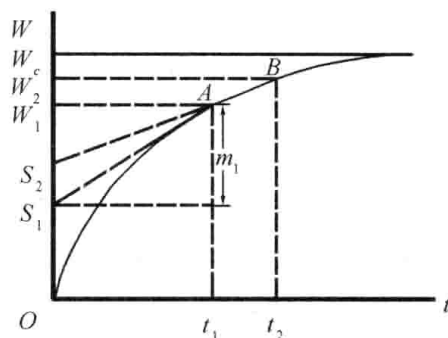


图 2-15-3 颗粒半径连续分布体系的沉降曲线

$$m_1 = t_1 \frac{dP}{dt} \quad S_1 = P_1 - t_1 \frac{dP}{dt} \quad (5)$$

若总的沉淀质量为 P_c , S/P_c 为半径 $\geq r_1$ 的颗粒在总量中所占的比例, 而其所占的质量分数为

$$Q = \frac{S_1}{P_c} \times 100 \quad (6)$$

本实验是通过沉降分析测定固体粉末样品的颗粒大小分布, 求出在某一半径范围内颗粒的质量 (dS/dr) 和质量分数 (dQ/dr)。

对沉降分析最大的干扰是液体的对流 (包括机械的和热的原因引起的对流) 和粒子的聚结。保持体系温度恒定可以减少热对流。适当调节分散介质的 pH 值、添加少量适当的电解质可在一定程度上防止粒子聚结。添加适当的分散剂 (如表面活性剂和高分子化合物) 则是防止粒子聚结的较为行之有效的方法。但分散剂的类型和用量必须经过试验, 添加量一般不超过 0.2%, 以免影响体系的性质。

三、仪器药品

仪器: 扭力天平、沉降筒、带小钩玻璃丝、金属小盘、玻璃搅拌棒、烧杯、秒表、比重瓶、电子分析天平、恒温槽、真空泵、真空干燥器。

药品: 固体粉末样品 (高岭土或硅藻土)、分散剂 (阿拉伯胶)、蒸馏水。

四、操作步骤

1. 了解扭力天平的构造及使用方法

扭力天平的构造及使用方法见本实验附录 1。

2. 测定空盘质量及小盘至水面高度 h

将沉降筒、小盘等洗净, 加水至一定的高度 (所用的水可用自来水加热沸腾, 赶走溶解于水中的空气, 然后冷却至室温), 将金属小盘用玻璃丝挂在扭力天平臂 5 上, 悬在水中, 把开关 1 打开, 旋转 2, 使指针 4 处于零点, 这时转盘指示的质量即为空盘在水中的相对质量 P_0 。同时用尺量出平衡时小盘至水面的高度 h , 测出水温, 查出水的黏度 η 和密度 ρ_0 。

3. 配制悬浮液

称取一定量的固体粉末样品 (在沉降筒的悬浮液中质量分数约为 1.5%), 放在小烧杯内, 然后加入少量沉降筒中的水, 搅拌均匀成稀浆, 再倒入沉降筒。由于固体粉末占体

积不大,可认为液面高度不变。也可将固体粉末直接倒入量筒。用玻璃棒上下搅动悬浮液(搅拌时不要太猛烈,以免产生气泡,若有气泡附在金属小盘上会影响实验结果的准确性)至颗粒分布均匀后,迅速将筒放在扭力天平侧旁(见图 2-15-1)。

4. 沉降分析实验

将小盘迅速浸入沉降筒内已搅拌均匀的悬浮浊液中,玻璃丝挂在天平臂的小钩 5 上,在小盘浸入 $h/2$ 高度时打开秒表,开始记录时间。称量沉降在小盘上的质量和对应的时间,从搅拌完毕到第一次读数,动作要迅速,时间愈短愈好,一般以 10~15s 为宜。

沉降分析通常在实验开始时的沉降速度最大,每隔 30 s 进行一次读数,随后沉降速率变小,两次读数时间间隔可长一些。当 2min 时间内,沉淀增加的质量不超过 0.5mg 时,实验即可结束。注意:称量时指针要向一个方向,以极慢的速率增加,保持每次条件一致。而读数次序则是先记时间,后记下天平上的读数。实验完毕后,将天平关闭,取下小盘清洗干净。

在实验中应该注意沉降筒、玻璃棒等物的清洁,少量杂质(电解质)的引入可能引起分散颗粒的聚结,从而影响结果的真实性和准确性。另外,将小盘浸入沉降筒中时,应使其位置在横截面中心,并保持水平,避免有气泡附着小盘上,靠近筒壁的颗粒在沉降时不遵守斯托克斯定律。重复实验步骤 4 直至获得满意结果为止。

5. 加阿拉伯胶的重复实验

向上述实验的悬浮液中加入质量分数 0.1%~0.2% 的阿拉伯胶,多次重复步骤 4,得到加入阿拉伯胶的悬浮液的沉降分析数据。

6. 测量固体粉末的密度

(1) 将比重瓶洗净干燥,称量空瓶重(W_0)。

(2) 注满已知密度 ρ_0 的液体(注意该液体应不溶解待测固体,但能够浸润它。若液体为水则需进行煮沸除气处理)。

(3) 将比重瓶置于与沉降实验温度相同的恒温槽中恒温 10min,用滤纸吸去瓶塞毛细管口溢出的液体。取出比重瓶擦干外壁,称重(W_1),操作步骤同比重瓶法测液体密度的方法进行(见溶液偏摩尔体积的测定实验步骤 3)。

(4) 倒去液体将瓶吹干,装入一定量研细的待测固体(装入量视瓶大小而定,一般以比重瓶容量的 1/3 为宜),称重(W_2)。

(5) 再向瓶中注入部分已知密度为 ρ_0 的液体(液体刚好没过样品为宜),将瓶敞口放入真空干燥器内,用真空泵抽气 15min 左右,将吸附在固体表面的空气全部除去。然后向瓶中注满已知密度为 ρ_0 的液体,塞上瓶塞按步骤(3)恒温 10min 后称重(W_3)。

(6) 根据公式 $\rho = \frac{W_2 - W_0}{(W_1 - W_0) - (W_3 - W_2)} \rho_0$ 计算待测固体的相对密度 ρ 。

(7) 将实验数据分别记入表 2-15-1 中。

沉降分析实验还可以采用本实验附录 2 介绍的颗粒测定仪及类似的自动记录数据的实验装置进行固体粉末样品粒径分布测定实验和数据分析。

五、注意事项

(1) 称量盘不能碰沉降筒壁,且称量盘表面不能有气泡。

(2) 扭力天平校正偏差,调校时应在教师指导下进行。

(3) 向悬浮液中加入阿拉伯胶时,应先取少量沉降筒内的清水将阿拉伯胶溶解后再与沉降筒内的悬浮液混合。

(4) 固体粉末密度测定应使用和本实验相同的除汽水。

六、数据记录与处理

1. 原始数据记录

将沉降分析实验的时间与扭力天平上的对应读数填入表 2-15-1,计算出 t 时刻小盘上的沉降质量。

表 2-15-1 沉降分析原始记录

未加阿拉伯胶			加阿拉伯胶		
时间 t/s	扭力天平读数/mg	沉降质量/mg	时间 t/s	扭力天平读数/mg	沉降质量/mg
15			15		
30			30		
60			60		
90			90		
...			...		
...			...		
...			...		

2. 作沉降曲线,并求沉降量的极限值

根据表 2-15-1 中的实验数据作图,纵坐标为沉降量 P ,单位是 mg,横坐标为相应的实验时间 t ,单位为 s。实验所得的 $P \sim t$ 曲线应该是光滑的,沉降曲线的极限值 P_c 的数值可用作图法求得,即在沉降曲线纵轴左边作 $P \sim A/t$ 图(A 是任意常数,如 $A = 1000$; t 是时间),由 t 值较大的各点作直线外推与纵轴的交点,即得 P_c 。

3. 根据沉降曲线求 t 时刻的 S 和 Q

在 $P \sim t$ 曲线上作 9~15 条切线,如图 2-15-3 所示,在斜率改变较大的地方多作几条,一直到水平部分。求出相应于这些点的时间 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ 及半径 $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$,切线交于纵轴得截距 $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$,并求出半径大于相应于某一 r 值的颗粒所占的质量分数 $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$,将结果列于表 2-15-2 中。

表 2-15-2 沉降分析实验数据处理(I)

未加阿拉伯胶				加阿拉伯胶			
t/s	$r/\mu\text{m}$	S/mg	Q	t/s	$r/\mu\text{m}$	S/mg	Q

4. 作积分分布曲线和微分分布曲线

根据表 2-15-2 画出颗粒的积分分布曲线($Q \sim r$ 曲线),如图 2-15-4 所示,纵坐标是各颗粒组的总质量分数 Q ,横坐标是颗粒的半径 r ,其值采取该颗粒组中半径的最小值。

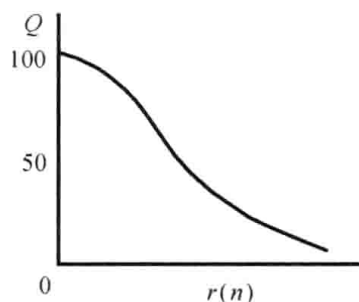


图 2-15-4 积分分布曲线

积分曲线的物理意义:曲线上任意一点都表示体系中半径大于该值的颗粒的总质量。

从积分曲线可以求得微分分布曲线。作微分分布曲线时,纵轴代表分布函数 dQ/dr ,横轴代表半径,微分分布曲线表示各颗粒组的相对含量,曲线和横轴 r_1, r_2 间包围的面积和曲线下面整个面积之比,表示半径在 r_1 至 r_2 间的相对含量。为了找出微分分布曲线,先由积分曲线求 $\Delta Q/\Delta r$,所得结果记入表 2-15-3 (所取 Δr 应较小,使 $\Delta Q/\Delta r$ 较接近 dQ/dr),并根据表 2-15-3 数据作 dQ/dr 对 r 的曲线。

表 2-15-3 沉降分析实验数据处理(II)

未加阿拉伯胶				加阿拉伯胶			
r 的范围/ μm	ΔQ	$\Delta r/\mu\text{m}$	$(\Delta Q/\Delta r)/\mu\text{m}^{-1}$	r 的范围/ μm	ΔQ	$\Delta r/\mu\text{m}$	$(\Delta Q/\Delta r)/\mu\text{m}^{-1}$

求微分分布曲线方法如下:先画出长方形(如图 2-15-5 所示),长方形的底是颗粒组

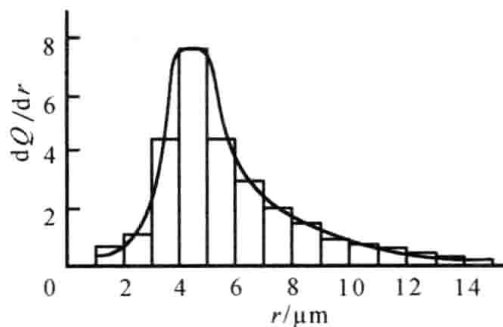


图 2-15-5 微分分布曲线

半径范围,其高是 $\Delta Q/\Delta r$,连接各长方形顶边的中点得到光滑的曲线,即为微分分布曲线。若半径间隔是同等的,则长方形的高和颗粒组的质量分数相应,曲线的最高点相应于体系中含量最大的颗粒的半径 r_m 。

七、问题与讨论

- (1) 实验用水为什么需煮沸除气?
- (2) 实验时,若秤盘底部有气泡,对实验结果有哪些影响?
- (3) 分散体系的浓度为什么不能太大和太小?
- (4) 比较悬浮液中阿拉伯胶对实验结果的影响?

参考文献

- [1] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M].5版. 北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M].4版. 北京:北京大学出版社,2003.
- [3] 山东大学. 基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 复旦大学. 物理化学实验[M].3版. 北京:高等教育出版社,2004.
- [5] 周祖康,顾惕人,马季铭. 胶体化学基础[M]. 北京:北京大学出版社,1991.
- [6] 颜尚慈. 界面化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

附录1 扭力天平的原理及使用简介

一、扭力天平的原理及使用简介

精密扭力天平是一种能衡量极轻微重量、比较灵敏的精密计量仪器。它操作简便,可不用砝码而能直接迅速正确地读取测定值。JN-A/B型扭力天平适用于电子、纺织、冶金、化工、农业、卫生部门和科研单位及高等院校进行微量物质的称量和精密分析。

JN-A/B型扭力天平(图2-15-6)主要由平卷簧和片簧两种弹性元件组合而成,使用时不用砝码,只需转动读数旋钮,依靠弹性元件扭转角度所产生的平衡扭力来测量出物质的重量,所以无支点机械磨损。由于本天平采用单臂杠杆结构形式,所以不存在不等臂性误差。在横梁的一端装有速停阻尼器使横梁摆动能在几秒钟内停止,从而便于迅速读出测定数值。本天平的主要结构均密封于外壳内,秤盘和被称物质用计量盒与外界隔绝。

(一) 扭力天平的安装和调整

(1) 将天平尽可能放置在温度 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的室内及稳固的工作台上,垫上垫脚1,观察水准器2,两手旋动水平调整脚3,使水准器内气泡处于小圆圈中心。

(2) 将秤盘4挂在秤钩5上,然后关上计量盒。

(3) 转动读数旋钮6,使读数指针7对准零位,然后转动制动旋钮8开启天平,观察平衡指针9与镜子上的投影线及刻度板上的核验线是否重叠在一直线上。假使平衡指针产生偏差,需轻轻地拨开读数旋钮中间的保护壳10,然后用小螺丝批微微旋动中间螺丝。

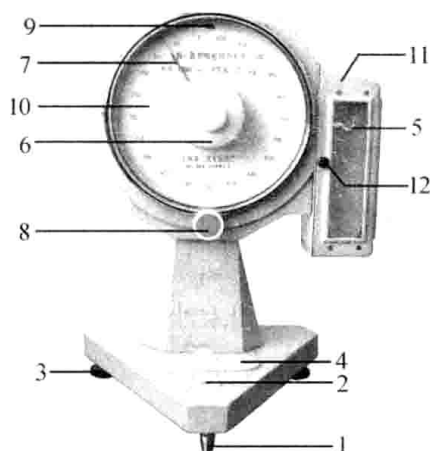


图 2-15-6 扭力天平

1.垫脚;2.水准器;3.水平调节脚;4.秤盘;5.秤钩;6.读数旋钮;7.读数指针;8.制动旋钮;9.平衡指针;
10.保护壳;11.计量盒;12.提手

若平衡指针偏左,螺丝批向右旋转;平衡指针偏右,螺丝批向左旋转,调整到平衡指针与核验线重叠在一直线上。

(4) 将标准砝码放在天平盘上,关闭计量盒,将读数旋钮逆时针转动,使指针对准终点线(即是最大称量值)上,再转动制动旋钮开启天平,此时平衡指针必须与核验线重叠成一线,如有偏离核验线,应减去或加上砝码差数。然后再查阅检定证上天平的允差数,计算天平计量是否符合允差。

(5) 转动制动旋钮关闭天平,将标准砝码取出,旋动读数旋钮,让读数指针回到零位,这时天平安装调试方才完毕。

(6) 使用前要检查天平各零部件安装是否正确,然后调整天平至平衡位置,方可使用。

(二) 天平的使用和维护保养

扭力天平是一种精密计量仪器,必须特别仔细地保养它,严格遵守天平的安装及使用规则。

(1) 刚安装好的天平,必须在与周围环境一致后方能使用。

(2) 称物和砝码应放在秤盘的中央,以免开启天平后秤盘产生摆动。称物的重量不得超过天平的最大载荷,一切称物的取放都应在关闭制动器的情况下进行,以免天平受冲击而损坏。

(3) 天平不使用时,应关闭制动旋钮,并使读数指针指在零位上,使游丝不长期处于工作状态。天平长时间连续使用时,应定期进行清洁工作和计量检定。发现天平有损坏或摆动不正常时,在未消除故障前,应停止使用,待修理鉴定合格后方可使用。

(4) 实验过程中不要打开天平的后盖板,如必需则请示仪器负责人,经同意后方可按相关操作规程处理。天平使用完毕在计量盒内放置吸湿剂(硅胶等),做好使用记录并签名。

附录2 颗粒测定仪简介

一、仪器概述

颗粒测定仪是一种智能化的颗粒测定仪器,利用沉降原理,测定1~260 μm 颗粒大小及粒径分布的仪器。仪器由高精度电子分析天平和计算机及颗粒数据处理软件组成,具有计算机自记录颗粒沉降的全过程,包括沉降曲线、各种计算、打印数据图表的功能。仪器广泛用于测定颜料、研磨料、树脂、化妆品、药品、玻璃、粉末冶金、水泥、耐火材料、涂料、煤炭等工业的粉尘粒度及粒径分布情况。

二、主要技术参数

天平最大载荷:100g。

自动记录范围:0~100g。

最小分度值:0.1mg。

粒度测定范围:1~600 μm。

数据处理:沉降曲线采集、数据曲线储存、粒度大小及粒径分布计算、图表打印。

三、仪器工作原理

根据斯托克斯定理,粉尘颗粒在沉降过程中发生颗粒分级,因而静止的沉降液的黏滞性对沉降颗粒起着摩擦阻力作用,按公式计算:

$$r = \sqrt{9\eta/[2g(\gamma k - \gamma t)]} \cdot \sqrt{(H/t)} \quad (7)$$

式中: r ——颗粒半径,cm;

η ——沉降液黏度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

γk ——颗粒密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

γt ——沉降液密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

H ——沉降高度(沉降液面到秤盘底面的距离),cm;

t ——沉降时间,s;

g ——重力加速度/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

当测出颗粒沉降至一定高度 H 所需之时间 t 后,就能算出沉降速度 V 、颗粒半径 r ,应用此理论可以求得颗粒分布情况。

四、仪器结构原理

颗粒测定仪由高精度电子分析天平、沉降装置和计算机及颗粒度数据处理软件组成,结构原理见图2-15-7。

当沉降液中的被测颗粒沉降到天平秤盘上时天平面板即显示质量值,该质量信号同时传输到计算机,由颗粒度数据处理软件实时采集质量信号并显示在屏幕上,沉降结束后,将曲线储存起来,以便随时调用,然后进行颗粒度计算,计算结果可以表和图的形式打

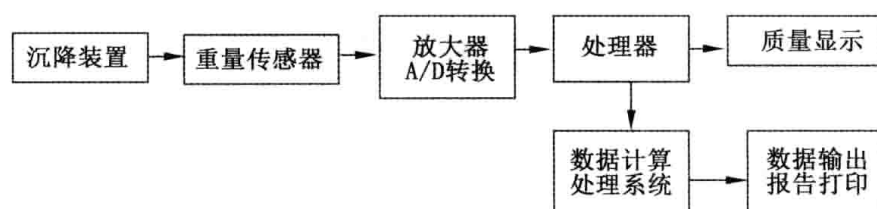


图 2-15-7 全自动计算机控制的颗粒测定仪结构原理图

印出来。

五、安装与使用方法

颗粒测定仪的安装与使用方法详见仪器及软件使用说明书。

实验十六 胶体的制备与电泳

一、目的要求

- (1) 掌握电泳法测定胶体 ζ 电势的原理与技术。
- (2) 学习 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备和纯化。
- (3) 理解电泳是胶体中液相和固相在外电场作用下相对移动而产生的电动现象。

二、实验原理

胶体分散体系在外电场作用下,带电胶粒向异性电极定向泳动,这种胶粒向正极或负极移动的现象称为电泳。荷电的胶粒与分散介质的反向相对运动会产生电势差,此电势差称为电动电势,用符号 ζ 表示。电动电势的大小直接影响胶粒在电场中的移动速度和胶体的稳定性。原则上任何一种胶体的电动现象都可以用来测定电动电势 ζ ,其中最方便的是用电泳现象中的宏观法来测定,也就是通过观察溶胶与另一种不含胶粒的导电液体界面在电场中移动的速度来测定电动电势。

电动电势 ζ 与胶粒的性质、介质成分及胶体的浓度有关,在指定条件下其数值可由下式计算。

$$\zeta/V = \frac{K\eta Lu}{\epsilon_r E} \quad (1)$$

式中: K ——与胶粒形状有关的常数(对于球形胶粒 $K=5.4\times 10^{10}\text{V}^2\cdot\text{s}^2\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$,对于棒形胶粒 $K=3.6\times 10^{10}\text{V}^2\cdot\text{s}^2\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 。在本实验中均按棒形粒子看待);

η ——介质的黏度, $\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$;

ϵ_r ——介质的相对介电常数;

E ——外电场加在两极间的电位差,V;

L ——两极间的距离,m。

$$\text{电泳速度 } u = \frac{d}{t} \quad (2)$$

式中: d ——胶体移动的距离,m;

t ——胶体通电时间,s。

对于一定溶胶而言,若固定 E 和 L 测得胶粒的电泳速度,根据(1)式就可以求出电动电势 ζ 了。

溶胶的制备方法可分为分散法和凝聚法。分散法是用适当方法把较大的物质颗粒变为胶体大小的质点;凝聚法是先制成难溶物的分子(或离子)的过饱和溶液,再使之相互结合成胶体粒子而得到溶胶。本实验中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备采用化学凝聚法,即通过化学反应使生成物呈过饱和状态,然后粒子再结合成溶胶。制成的胶体体系中常有其他杂

质存在,而影响其稳定性,因此必须纯化。常用的纯化方法是半透膜渗析法。

三、仪器药品

仪器:电泳仪电源 1 台,溶胶净化装置一套,电炉(1 000W)1 台,电泳管 1 只,恒温槽 1 台,电导率仪 1 台,铂电极 2 只,锥形瓶(250 mL)1 只;1 000 mL,250 mL,200 mL,80 mL 烧杯各 1 个。

药品:火棉胶(AR),10%FeCl₃溶液,1%AgNO₃溶液,稀 HCl 溶液。

四、操作步骤

1. Fe(OH)₃溶胶的制备

本实验采用水解法制备 Fe(OH)₃溶胶。在 250mL 烧杯中加入 150mL 蒸馏水,加热至沸,慢慢滴入 10mL 10% FeCl₃溶液,并不断搅拌,加毕继续保持沸腾 2~5min,得到红棕色的 Fe(OH)₃溶胶(其胶团结构式可表示为 $\{ [\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^- \}^{x+} x\text{Cl}^-$)。Fe(OH)₃溶胶中存在过量的 H⁺,Cl⁻等离子需要除去。溶胶净化有热渗析、电渗析、超滤等方法。本实验用双搅拌半透膜热渗析法净化。

2. Fe(OH)₃溶胶的纯化

(1) 半透膜的制备。

方法 1:在一个内壁洁净、干燥的 250mL 锥形瓶中加入约 10mL 火棉胶液,小心转动锥形瓶,使火棉胶液黏附在锥形瓶内壁上形成均匀薄层,倾出多余的火棉胶于回收瓶中。此时锥形瓶仍需倒置,并不断旋转,待剩余的火棉胶流尽,使瓶中的乙醚蒸发至已闻不出气味为止(此时用手轻触火棉胶膜,已不粘手)。然后再往瓶中注满水(若乙醚未蒸发完全,加水过早,则半透膜发白)浸泡 10min。倒出瓶中的水,小心用手分开膜与瓶壁,慢慢注水于夹层中,使膜脱离瓶壁,轻轻取出。在膜袋中注入水,观察有否漏洞,如有小漏洞,可将此洞周围擦干,用玻璃棒蘸火棉胶补之。制好的半透膜浸放在蒸馏水中备用。

方法 2:在一个内壁洁净、干燥的 500mL 烧杯中加入约 20mL 火棉胶液,小心转动烧杯,使火棉胶液黏附在烧杯内壁上形成均匀薄层,倾出多余的火棉胶于回收瓶中。此时倒置烧杯,并不断旋转,待剩余的火棉胶流尽,使瓶中的乙醚蒸发至已闻不出气味为止(此时用手轻触火棉胶膜,已不粘手)。然后再往烧杯中注满水(若乙醚未蒸发完全,加水过早,则半透膜发白)浸泡 10min。倒出烧杯中的水,小心用刀片沿烧杯上沿划一周,然后用手分开膜与烧杯壁。慢慢注水于夹层中,使膜脱离烧杯壁,然后将膜轻轻取出。在膜袋中注入水,观察有否漏洞,如有小漏洞,可将此洞周围擦干,用玻璃棒蘸火棉胶补之。制好的半透膜备用时,要浸放在蒸馏水中。将半透膜置于具有内外支撑的装置内。

(2) 用热渗析法纯化 Fe(OH)₃溶胶。

方法 1:将制得的 Fe(OH)₃溶胶注入方法(1)制备的半透膜内用线拴住胶袋口,置于 1 000mL 的清洁烧杯中,杯中加蒸馏水约 800mL,维持温度在 60℃左右,烧杯放在磁力搅拌器上,并放搅拌磁子,搅拌热渗析。前一小时每隔 15min 换一次蒸馏水,一小时以后每隔 30 min 换一次蒸馏水,两小时以后取出 1 mL 渗析水,用 1%AgNO₃溶液检查是否存在 Cl⁻,如果仍存在,应继续换水渗析,直到检查不出为止。将纯化过的 Fe(OH)₃溶胶移入一

清洁干燥的 200mL 小烧杯中备用。

方法 2: 将制得的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶按照方法 2 注入具有内外支撑的半透膜容器内, 盛有溶胶的容器内放入小型聚四氟乙烯磁力搅拌子。然后将此装有溶胶和搅拌子的容器内悬空置于图 2-16-1 所示的溶胶双搅拌热渗析装置中的塑料桶内, 塑料桶中加蒸馏水至水面超过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶液面 1~2cm, 塑料桶中放入中型聚四氟乙烯磁力搅拌子, 塑料桶置于强磁力恒温搅拌器的盛水容器中, 容器中加蒸馏水以水浴塑料桶中物质。维持温度在 60℃ 左右, 进行渗析。每隔 15min 换一次蒸馏水, 4 次以后取出 1 mL 渗析水, 冷却至室温, 用 1% AgNO_3 溶液检查是否存在 Cl^- , 如果仍存在, 应继续 15 min 换水渗析, 直到检查不出为止。将纯化过的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶移入一清洁干燥的 200mL 小烧杯中备用。

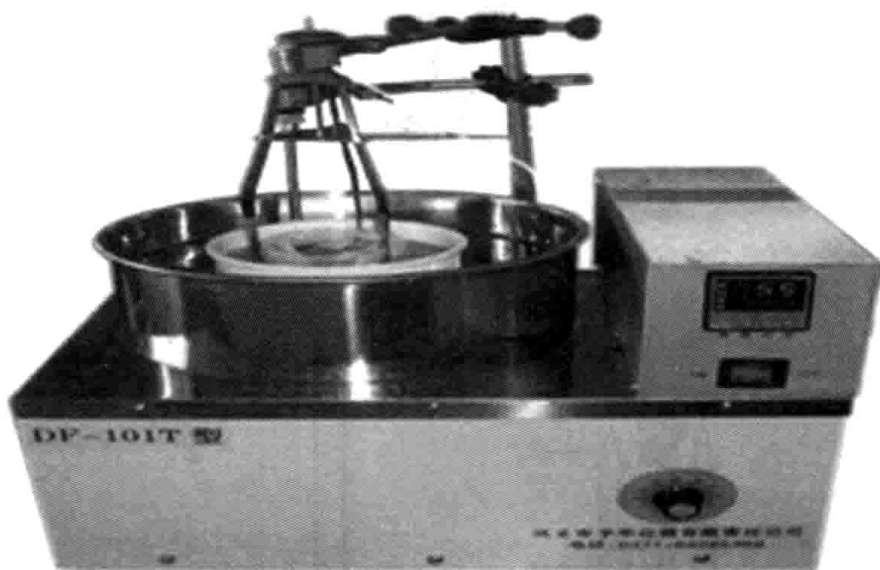


图 2-16-1 双搅拌热渗析溶胶纯化装置示意图

3. 配制 HCl 辅助溶液

调节恒温槽温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 用电导率仪测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶在 25℃ 时的电导率。在同一温度下, 配制与之相同电导率的 HCl 辅助溶液。

4. 测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶电泳速度

将电泳管(图 2-16-2 所示)洗净、干燥, 活塞处涂抹密封脂(或凡士林)。首先向电泳管的中间漏斗加入操作步骤 2 中配制好的辅助液, 缓慢开启活塞使辅助液慢慢流入电泳管中, 关闭活塞。操作过程中始终保持电泳管水平。辅助液加入量根据溶胶的量和电泳管的容积决定, 以使加入溶胶后铂电极刚好能与辅助液良好地接触为宜。然后, 向电泳管漏斗中加入已纯化好的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 同时十分小心地开启活塞使溶胶缓缓地流入 U 型管中, 保持溶胶与辅助液间的界面清晰。轻轻地将铂电极插入辅助液层中, 切勿扰动液面。铂电极应保持垂直, 并使两铂电极浸入液面下的深度相等, 记下胶体液面的高度位置。按图 2-16-3 所示连好电路, 注意正负极。经指导教师检查许可后, 打开电泳仪电源开关, 选择电压 30~60V, 设定时间 30~50min 并开始计时。

当电泳实验达到规定时间后, 记下电压读数, 关闭电泳仪电源。量出胶体液面升高的距离, 并沿 U 型管中线量出两极间距离(此数值需测量多次, 取平均值)。

实验结束后, 拆除线路。用自来水清洗电泳管和铂电极, 最后用蒸馏水清洗。

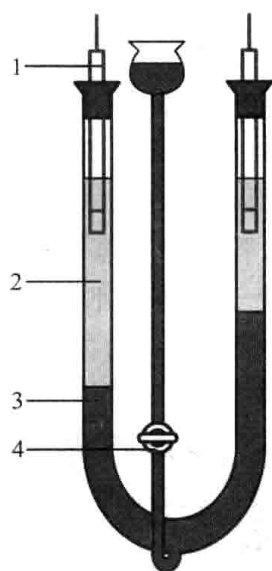


图 2-16-2 电泳仪

1. 铂电极; 2. 辅助液; 3. 溶胶; 4. 磨口活塞

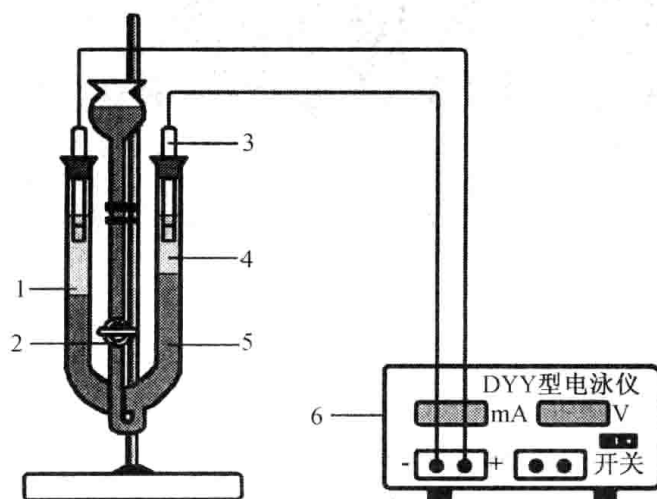


图 2-16-3 电泳测量装置示意图

1. 电泳仪; 2. 磨口活塞; 3. 铂电极; 4. 辅助液; 5. 溶胶; 6. 电泳仪电源

五、注意事项

- (1) 在制备半透膜时,一定要使整个锥形瓶(烧杯)的内壁上均匀地附着一层火棉胶液。取出半透膜时,一定要借助水的浮力将半透膜托出。
- (2) 制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶时 FeCl_3 溶液一定要逐滴加入,并不断搅拌。
- (3) 纯化 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶时,换水后要渗析一段时间再检查 Cl^- 含量。每次需冷却至室温再检测!
- (4) 电泳仪应清洗干净。

六、数据处理

(1) 记录如下实验数据。

电泳时间,单位:s;

电压,单位:V;

两电极间距离,单位:m;

溶胶液面移动距离,单位:m;

$K = 3.6 \times 10^{10} \text{ V}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (本实验将胶体视为棒形胶粒);

介质的黏度 η , 单位: $\text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (本实验以同温下水的黏度近似, 请按照实验温度查附录表 4-4 水在不同温度下的各种性质数据);

介质的相对介电常数 ϵ_r , 本实验以同温下水的相对介电常数近似。

(2) 对于水的介电常数, 应考虑温度校正, 由以下公式求得:

$$\ln \epsilon_{r,t} = 4.474226 - 4.54426 \times 10^{-3} t \quad (3)$$

式中: t —— 温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 将数据代入公式(1)~(3)中计算 ζ 。

七、问题与讨论

1. 如果电泳仪事先没有洗净, 管壁上残留有微量的电解质, 对电泳测量的结果将有什么影响?

2. 电泳速度的快慢与哪些因素有关?

3. 本实验的关键步骤有哪些?

4. 辅助液起什么作用? 选择条件如何?

参考文献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [3] 山东大学. 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.

附录 DYY-Ⅲ6B 型稳压稳流电泳仪

电泳技术是目前化学化工、医学、生命科学上不可缺少的重要分析手段, 它在基础理论、农业、工业、医药卫生、法医学、商检、教育及国防科研等实践中有着广泛的用途。

电泳是指混悬于溶液中的样品荷电颗粒(一般指胶体), 在电场影响下向着与其自身带电相反的电极移动。胶体, 特别是生物学上的重要物质, 如蛋白质、核酸等, 在电场影响下, 在不同介质中的运动速度是不同的, 可以用电泳的方法对其进行定量分析, 或者将一定混合物分离成各个组分以及作少量制备。DYY-Ⅲ6B 型电泳仪正是根据这一原理设计的, 它可以做纸电泳和凝胶电泳实验, 适于医院的临床检验及大专院校实验室和农业种子

鉴定使用。

一、特点

(1) 采用高性能的开关电源作为本机的核心, 负载能力强, 控制精度高, 工作稳定可靠。

(2) 具有电压、电流双显示及稳压、稳流双调节功能。当负载变化时, 稳压、稳流状态可以相互转换, 以确保使用的安全。

(3) 具有过流及短路保护等功能。

(4) 具有时钟显示及定时功能。

二、技术指标及工作条件

(1) 电源: 交流 $220\text{V} \pm 10\%$ (50Hz)

(2) 功率消耗: 约 300W

(3) 输出电压: 0~600V 连续可调

(4) 输出电流: 0~400mA 连续可调

(5) 额定输出功率: 240W

(6) 纹波系数: $< 2\%$

(7) 稳定度: $< 0.5\%$

(8) 调整率: $< 0.5\%$

(9) 环境温度: $5 \sim 40^\circ\text{C}$

(10) 相对湿度: $< 80\%$

(11) 整机性能符合国家行业标准“电泳仪”, 标准号为 YY0087-92

三、使用方法

(1) 首先确定仪器电源开关是在关断位置。

(2) 连接电源线, 确定电源插座是否有接地保护。

(3) 将黑红两种颜色的电极线对应插入仪器输出插口, 并与电泳槽相应插口连接好。如果发现电极插头与插口之间接触不紧密, 可以在断电的条件下, 用小改锥将插头的簧片向外拨一下。

(4) 确定电泳槽中的试剂配制是否符合要求。

(5) 电压和电流的调整:

本机电压调节旋钮和电流调节旋钮均有大致的刻度指示, 该指示可以作为预调值供使用者选择。

例 1: 当需要输出电压恒定在 300V, 并且希望电流不超过 250mA 时, 可以先将电压调节旋钮调至 300V 处, 将电流调节旋钮调至 250mA 处, 然后打开电源开关, 输出电压将指示在 300V 左右, 电流则应该在 250mA 以下的某一个值 (该值受缓冲液电阻值影响, 是不确定的)。在正常情况下, 恒压指示灯亮, 这种状态说明预置值与实际操作的结果是相符的。如果出现实际电压达不到 300V, 而电流已经达到 250mA, 且恒流灯亮的情况, 说明缓冲液的电阻值较低, 一种情况是缓冲液配制不当, 另一种情况是预置不当, 此时应根据情况作相应调整。

例 2: 如果需要恒流输出 200mA, 而电压不希望超过 500V, 则应将电流调节旋钮调至 200mA 处, 将电压调节旋钮调至 500V 处, 然后开机。正常时应该恒流灯亮, 电流指示在

200mA 左右,而电压值是在 500V 以下的某一个值(该值同样受缓冲液电阻值影响)。如果出现恒压灯亮,而电流达不到 200mA,则一种情况是缓冲液电阻太大,另一种情况是预置不当,需要根据情况重新调整(本实验不需严格考虑电泳时的电流问题,建议采用恒压输出方式)。

(6)本机可以在工作时随时调整输出电压和电流。如果不熟悉如何预置电压、电流,可以先确定是恒压输出,还是恒流输出,如果是恒流输出,则将电流调节为 0,将电压调节至最大,然后开机,此时缓缓调节电流调节旋钮,直到所需值。如果是恒压输出,则将电压调节为 0,将电流调节至最大,然后开机,缓缓调节旋钮至所需值。总之,电源在任何情况下只能稳定一种参数,且电压电流之间的关系符合欧姆定律。

(7)时钟调节。本机定时电路与机内电源相连,关机时仍计时。调整方法如下。

①时钟调整:一般情况下,开机后显示的为正常时间。调整时只需按下“快进”或“慢进”键,可以直接调整时间。计时器采用 24 h 制。

②定时调整。按下“定时”,此时显示的时间为定时时间。如果调整定时时间,要同时再按“快进”或“慢进”键。

③当使用到预定时间,蜂鸣器便会发出断续声响,通知使用者到时,但不关机。此时只需按下“止闹”键,叫声便会停止。否则叫声持续 1 h 后自动停止。

④如果电泳时间超过 24 h,定时时间需再次调整。

四、注意事项

(1)本机容许短时间短路,但不宜时间过长,否则易使仪器发热烧坏。

(2)本机输出电压较高,工作时人体不宜与电泳液直接接触,以免触电。

(3)本机有两组并联输出插口,可以同时连接两个电泳槽,但要求这两组电流之和不超过仪器的最大值。此时最好采用稳压输出,以减少两槽之间的相互影响。

(4)仪器使用环境应清洁,注意勿使电解质溶液进入仪器内部。

(5)本机电源插座下方是保险管座盒。需要检查保险管时,可将其拔出,盒内有两只保险管,靠外的是备用保险管,靠里的是工作时使用的保险管。当发现里面的保险管烧毁时,一般情况是仪器内部发生故障了,应予以检修,不要盲目更换保险管。

(6)使用中发现异常情况应立即关机。如果是仪器有故障,请与仪器生产厂联系修理事宜。

实验十七 电 渗

一、目的要求

- (1) 观察电渗现象,了解电渗法的实验原理与技术。
- (2) 用电渗法测定 SiO_2 对水的 ζ 电势。

二、实验原理

分散相多孔固体在与液体接触的界面处因吸附离子或本身电离而带电荷,分散介质则带相反的电荷。在外电场的作用下,分散介质将通过多孔固体隔膜贯穿隔膜的许多毛细管而定向移动,这就是电渗现象。电渗与电泳是互补效应。由于液体对多孔固体的相对运动不发生在固体表面上,而发生在多孔固体表面的吸附层上,这种固体表面吸附层和与之相对运动的液体介质间的电势差,叫作电动电势或 ζ 电势。因此,通过电渗可以测求 ζ 电势,从而进一步了解多孔固体表面吸附层的性质。

电渗的实验方法原则上是要设法使所要研究的分散相质点固定在静电场中(通以直流电),让能导电的分散介质向某一方向流经刻度毛细管,从而测量出其流量(体积/ cm^3)。在相同温度下,若已知分散介质的特性常数和通过的电流,即可算出 ζ 电势。

设电渗发生在一个半径为 r 的毛细管中,固体与液体接触界面处的吸附层厚度为 δ (δ 比 r 小许多,因此,双电层内液体的流动可不予考虑),若表面电荷密度为 σ ,加于长为 l 的毛细管两端的电势差为 E ,电势梯度为 E/l ,则界面单位面积上所受的电场力为

$$F = \sigma \frac{E}{l} \quad (1)$$

当液体在毛细管中流动时,界面单位面积上所受的阻力

$$f = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \frac{v}{\delta} \quad (2)$$

式中: v ——电渗速度;

η ——液体的黏度。

当液体匀速流动时 $F = f$,即

$$\begin{aligned} \sigma \frac{E}{l} &= \eta \frac{v}{\delta} \\ v &= \frac{E\sigma\delta}{l\eta} \end{aligned} \quad (3)$$

假设界面处的电荷分布情况类似于一个处在介电常数为 ϵ 的液体中的平板电容器上的电荷分布,则其电容

$$C = \frac{Q}{\zeta} = \frac{S\epsilon}{4\pi\delta} \quad (4)$$

式中: Q ——电荷量;

S ——面积。

由此可得

$$\sigma = \frac{Q}{S} = \frac{\zeta \varepsilon}{4\pi \delta} \quad (5)$$

将式(3)代入式(5)中,得

$$v = \frac{E \varepsilon \zeta}{4\pi \eta l} \quad (6)$$

若毛细管的截面积为 A , 单位时间内流过毛细管的液体量为 V , 则

$$V = Av = \frac{A \varepsilon \zeta E}{4\pi \eta l} \quad (7)$$

而

$$E = IR = l\rho \frac{l}{A} = l \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} = \frac{l^2}{\kappa A} \quad (8)$$

式中: I ——二电极间的电流;

R ——二电极间的电阻;

κ ——液体介质的电导率。

将式(8)代入(7)式得

$$\zeta = \frac{4\pi \eta \kappa V}{l \varepsilon} \quad (9)$$

用式(9)计算 ζ 电势, 可用实验方法测得 V , κ 和 l 值, 而 η , ε 值可从手册中查得。式(9)中所有电学量必须用绝对静电单位表示。采用我国法定计量单位时, 若 κ 单位为 $S \cdot cm^{-1}$, l 为 A , 液体流量 V 为 $cm^3 \cdot s^{-1}$, η 为 $Pa \cdot s$, ζ 为 V 时, 则式(9)应为

$$\zeta = 300^2 \frac{40\pi \eta \kappa V}{l \varepsilon} = 3.6 \times 10^6 \frac{\kappa \pi \eta V}{l \varepsilon} \quad (10)$$

在上述推导过程中, 忽略了毛细管壁的表面电导。事实上, 毛细管壁的表面电导不能忽略, 所以应将 κ 换成 $\left(\kappa + \frac{\kappa_s S}{A} \right)$, 其中 S 为毛细管壁的圆周长度, κ_s 为毛细管壁单位圆周长度的表面电导率。但将式(9)推广应用到粉末固体隔膜时, 表面电导率校正项很难计算。通常液体介质的电导率大于浓度为 $0.001 mol \cdot L^{-1}$ 的 $NaCl$ 溶液的电导率, 且粉末固体粒度在 $50 \mu m$ 以下时, 表面电导率可以忽略不计。本实验中, 由于 $NaCl_{(aq)}$ 的电导率较低, 故采用(9)或(10)式计算时将引入一些误差。

三、仪器药品

仪器: 电渗仪一套、计时表 1 块、500mL 容量瓶一只、250mL 烧杯 2 只、滴管 2 只。

药品: 石英粉 (80~100 目, 分析纯)、 $NaCl$ (分析纯)。

四、操作步骤

1. 安装电渗仪

电渗仪的结构如图 2-17-1 所示。刻度毛细管 5 通过连通管 4 分别与铂电极 1 相连

(为使加于样品两端之电场均匀,最好用二铂片电极)。3 为多孔薄瓷板,管 7 内装粉末样品,在毛细管的一端接有另一根毛细管 6,6 的上端装一段乳胶管,通过管 6 借助吸耳球和细软管可将一个测量流速用的空气泡压入毛细管 5 中。

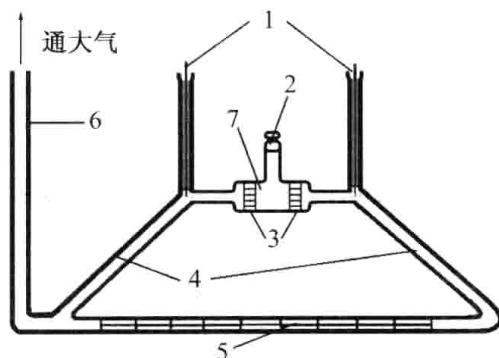


图 2-17-1 电渗仪

1. 电极; 2. 瓶塞; 3. 多孔薄瓷板; 4. 连通管; 5. 刻度毛细管; 6. G 管毛细管; 7. 装样管

2. 装入样品

用蒸馏水及 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液将电渗管洗净。将 SiO_2 粉与蒸馏水搅拌成糊状物用滴管注入管 7 中, 盖上瓶塞 2。水分经 3 滤出, 拔去铂电极 1, 从电极管口注入 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液至铂电极能浸入溶液中为止。检查不漏水后, 插上铂电极。用吸耳球从管 6 由细软管压入一小气泡至 5 的一端, 夹紧管 6 乳胶管上的螺旋夹。将整个电渗仪浸入恒温槽 ($20, 25, 30^\circ\text{C}$) 中, 恒温 10 min 以待测定。

3. 测定 V , I 和 κ 值

在电渗仪的两铂电极间接上电渗仪电源 (如附录中图 2-17-2 所示)。调节电源电压使电渗仪毛细管 5 中气泡从一端刻度至另一端刻度, 行程时间为 20 s 左右。然后准确测定此时间, 求出单位时间内毛细管中气泡所移动过的体积, 此体积即为液体介质 (水) 在单位时间内通过管 7 的体积。利用电源的换向开关, 可使电极的极性倒向, 而使电渗方向倒向。反复测量正、反向电渗时流量 V 值各 5 次, 取平均值, 求出液体流量 V 值。同时, 在测量时保持 I 值恒定。读取 I 值。

改变电源电压, 使管 5 中气泡行程时间改为 $15 \text{ s}, 25 \text{ s}$ 。测定相应的流量 V 和电流 I 值。拆去电渗仪电源, 用电导率仪测定电渗仪中液体介质的电导率 κ 值。

五、注意事项

- (1) 对于水的介电常数应考虑温度校正, 方法详见实验十六;
- (2) 确保电渗仪良好恒温;
- (3) 准确配制 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液;
- (4) SiO_2 粉末应装填均匀, 不要有气泡和空隙;
- (5) 由于使用高压电源, 操作时应注意安全。

六、数据记录与处理

1. 数据记录

记录每次测定的 V , I 和 κ 值,填入自己设计的数据记录表格中。

2. 数据处理

(1) 计算各次测定的 $\frac{V}{I}$ 值,并取平均值。

(2) 将 $\frac{V}{I}$ 的平均值和 κ 代入式(9),计算 SiO_2 对水的 ζ 电势。

(3) 测定时注意水的方向和两个铂电极的极性,从而确定 ζ 电势是正值还是负值。

七、思考题

(1) 为什么毛细管 5 中气泡在单位时间内所移动过的体积就是单位时间内流出试样室 7 的液体量?

(2) 固体粉末样品颗粒太大,电渗测定结果重现性差,可能的原因是什么?

(3) 影响 ζ 电势测定的因素有哪些?

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京:高等教育出版社,2004.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京:北京大学出版社,2003.
- [3] 颜尚慈. 界面化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 天津大学. 物理化学[M]. 5版. 北京:高等教育出版社,2009.

附录 WY-5B 型电渗仪

WY-5B 型电渗测定装置主要由 WY-5B 型电渗仪、Sb 型电渗管和铂电极组成的。可测定固定物质(粉末状或块状)在溶液中的带电符号及其 ζ 电势。该装置主要用于物理化学实验,特点是结构小巧,操作方便,稳流稳压精度高,实验数据准确,可以稳定电压,也可以稳定电流,给学生实验提供了极大的方便。

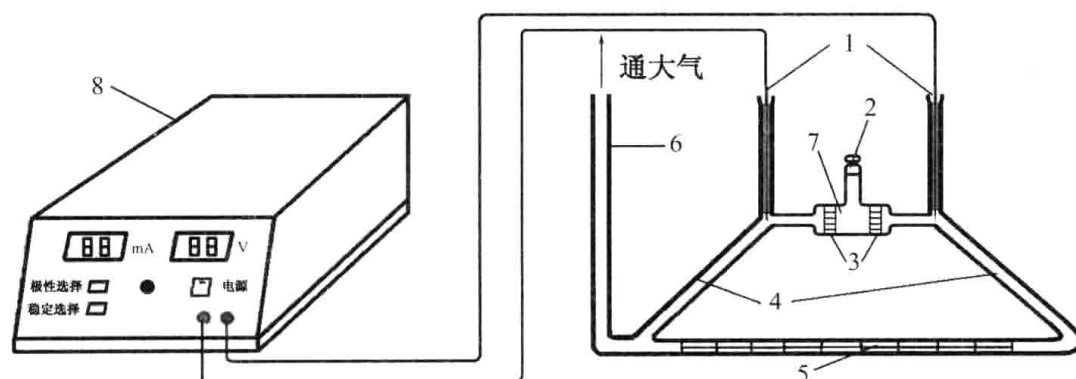


图 2-17-2 电渗测定装置

1. 电极; 2. 瓶塞; 3. 多孔薄瓷板; 4. 连通管; 5. 刻度毛细管; 6. G 管毛细管; 7. 装样管

一、使用方法

(1) WY-5B 型电渗仪输出极性以红色指示灯为标志,输出插孔上方红色指示灯亮为正极,另一插孔为负极。用“极性选择”开关可控制铂电极的正负号。

(2) 电极的一端为铂电极,另一端为输出插头,将电极输出插头与 WY-5B 型电渗仪输出插孔相连接。

(3) 用蒸馏水及 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液将玻璃电渗管洗净并在其中注入 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 。

(4) 轻轻将两支铂电极同时插入电极管。

(5) 将塑料软管从图 2-17-1 中 6 的 G 管口导入至毛细管,并用洗耳球注入一小气泡至毛细管。

(6) 开机前先检查“输出调节”旋钮,此旋钮应在逆时针到底的位置。接通电源,按下“电源”开关,电源指示灯亮;顺时针缓慢调节“输出调节”旋钮,使输出电压或电流达到所需值。

(7) 实验要求电流强度值固定,因而必须用 WY-5B 型电渗仪控制电流。用“极性选择”开关控制铂电极的正负号。先使毛细管中的气泡由右向左流动(即由样品的左方向右流动),待气泡到接近毛细管左端乳胶管处断电 $4\sim 5\text{min}$,切换极性,然后再接通电源,调节 WY-5B 型电渗仪使电源固定在 4mA ,用秒表记录毛细管中气泡移动 15 小格(每小格为 0.01mL)的时间,切断电路,休息 1min ,切换极性,接通电源,使电流方向与上次相反,记录气泡反向流过同样体积(15 小格)的时间,断电 1min 。重复测定两个往返的时间,同时固定电流为 5mA 与 6mA 再进行测量。

(8) 实验结束,在玻璃电渗管中装入 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$ 溶液,并固定好。

二、注意事项

(1) 使用电渗仪前要仔细阅读仪器使用说明书。

(2) 开机前先检查“输出调节”旋钮,此旋钮应在逆时针到底的位置。

(3) 更换保险丝时一定要拔下电源插头。所换保险丝规格必须符合使用说明书的“技术参数”要求。

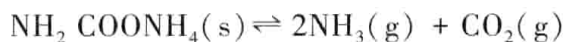
实验十八 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定

一、实验目的

- (1) 了解测定固体氨基甲酸铵分解反应平衡常数的原理。
- (2) 掌握空气恒温箱的结构、原理及使用。
- (3) 测定氨基甲酸铵的分解压力,并求分解反应的标准平衡常数和有关热力学函数。

二、实验原理

氨基甲酸铵是合成尿素的中间产物,为白色不稳定固体,受热易分解,其分解反应为



该多相反应是容易达成平衡的可逆反应,体系压力不大时,气体可看作是理想气体,则上述反应式标准平衡常数可近似表示为

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}\right) \quad (1)$$

式中: p_{NH_3} , p_{CO_2} ——在实验温度下 NH_3 和 CO_2 的平衡分压;

$p^\ominus$ ——标准压力,即 100 kPa。

又因氨基甲酸铵固体的蒸气压可以忽略,设反应体系达平衡时的总压力为 p ,则有

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3}p, \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3}p$$

代入式(1)可得

$$K^\ominus = \frac{4}{27} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^3 \quad (2)$$

因此,由实验测得一定温度下的反应体系的平衡总压 p 后即可按式(2)求出该温度下分解反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 。氨基甲酸铵分解是一个热效应很大的吸热反应,温度对平衡常数的影响比较灵敏。

反应体系的平衡总压力 p 与温度的经验关系式为

$$\ln p = -\frac{6.314 \times 10^3}{T} + 30.55 \quad (3)$$

但当温度变化范围不大时,由范特霍夫(Van't Hoff)等压方程式可得平衡常数与温度的关系为

$$\frac{\text{d} \ln K^\ominus}{\text{d} T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (4)$$

式中: $\Delta_r H_m^\ominus$ ——该反应的标准摩尔反应焓;

R ——摩尔气体常量。

当温度变化范围不大时,可将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数,对式(4)求积分得:

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

以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图,由所得直线的斜率即可求得实验温度范围内的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

当求出在某一温度下的 $K^\ominus$,利用如下热力学关系式,还可以计算反应的标准摩尔反应吉布斯函数

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (6)$$

再由

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

可求出该反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} \quad (8)$$

三、仪器药品

仪器:实验装置(如图 2-18-1 所示)1套、主要由空气恒温箱、样品瓶、数字式低真空测压仪、等压计、机械真空泵、样品瓶、干燥塔等组成。

药品:氨基甲酸铵(自制固体粉末)、硅油。

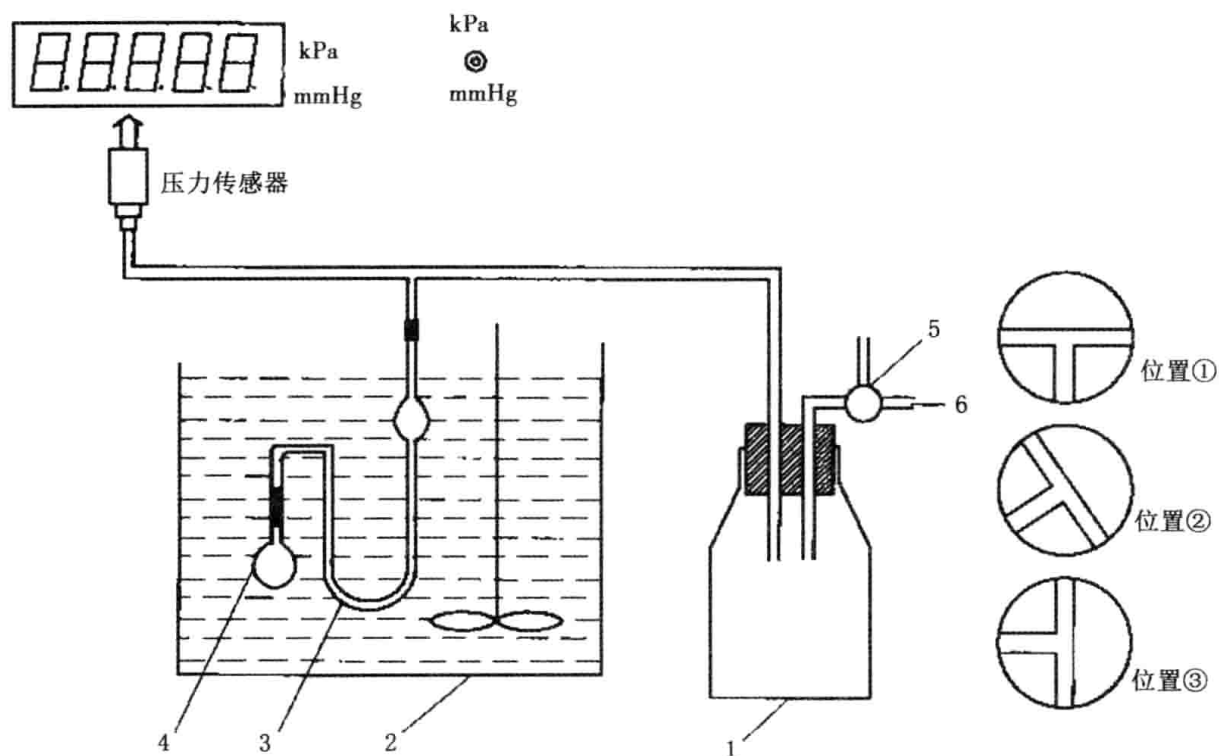


图 2-18-1 实验装置示意图

1. 缓冲瓶;2. 恒温槽;3. U 形等压计;4. 装样品玻璃球;5. 三通活塞;6. 接真空泵

四、实验步骤

1. 检漏和装样品

(1) 检漏。按图 2-18-1 所示安装仪器。将烘干的玻璃球 4 和玻璃等压计 3 相连,将三通活塞 5 放在位置①,开动真空泵,当测压仪读数约为 53 kPa 时,使三通活塞 5 处于位置②。过几分钟后,若测压仪读数没有变化,则表示系统不漏气;否则说明漏气,应仔细检查各接口处,直到不漏气为止。

(2) 装样品。确保系统不漏气后,使系统与大气相通(三通活塞 5 处于位置③),然后取下玻璃球并装入氨基甲酸铵,再用吸管吸取纯净的硅油,放入已干燥好的玻璃等压计中,使之形成液封,再按图 2-18-1 所示连接好装置。

2. 数据测定

(1) 调节恒温槽温度为 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,将三通活塞 5 放在位置①,开启真空泵约 10 min,将系统中的空气抽净。

(2) 关闭三通活塞 5(使其处在位置②),停泵。

(3) 缓缓开启三通活塞 5(向位置③旋转),将空气分次慢慢放入系统,直至等压计两边液面处于水平时,立即关闭三通活塞 5,若 5 min 内两液面保持不变,读取测压仪的读数和恒温槽的温度。

(4) 重复测量。为了使测定结果准确,重复步骤(3)操作。若三次测定结果的差值小于 270 Pa,即可开始读数。

(5) 升温测量。分别调节恒温槽的温度为 30°C , 35°C , 40°C 和 45°C ,在不同温度下,小心调节三通活塞 5,缓慢放入空气,使等压计两边的液面水平并保持 5 min 不变,读取测压仪读数和恒温槽温度。

(6) 复原。实验完毕,将空气放入系统中至测压仪读数为 0,切断电源。

五、注意事项

(1) 测定前确保系统不漏气并抽净系统内的空气;关闭真空系统应先通大气,再关闭真空。

(2) 放入空气速度应缓慢;

(3) 应使等压计两边的液面水平并保持 5 min 不变再读数。

(4) 氨基甲酸铵易分解,需在实验前制备。氨基甲酸铵的制备方法:在通风橱内将钢瓶中的氨(经 CaO 干燥后使用)与钢瓶中的二氧化碳(依次经 CaCl_2 、浓硫酸脱水后使用)在常温下同时通入一塑料袋中,一段时间后在塑料袋内壁上会出现附着的氨基甲酸铵的白色结晶。反应完毕,在通风橱里将氨基甲酸铵从塑料袋中倒出并研细,放入密封容器内备用。

(5) 在制备与保存氨基甲酸铵时使用的容器都应保持干燥,否则样品会因吸水而生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_4HCO_3 ,就会给实验结果带来误差。

六、实验数据记录与处理

1. 实验数据记录

实验数据记录于表 2-18-1 中。

表 2-18-1 实验数据表

室温 _____ °C, 大气压 _____ kPa

测定温度 $t/^\circ\text{C}$	测定压力 p/Pa	$K^\ominus$	$\ln K^\ominus$	$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$

2. 实验数据处理

(1) 以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图, 由直线斜率求实验温度范围内分解反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(2) 由方程式 (6) 和 (7) 分别计算 25°C 下分解反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

不同温度下, 氨基甲酸铵的分解压参考值如表 2-18-2 所示。

表 2-18-2 文献参考值

温度/ $^\circ\text{C}$	25.0	30.0
分解压/kPa	11.7	17.0
反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	160	

七、思考题

- (1) 在一定温度下氨基甲酸铵的用量对分解压力的测量有何影响?
- (2) 为何氨基甲酸铵在制备及保存时都要使用干燥的容器?
- (3) 本实验所用等压计与液体饱和蒸气压测定实验中所用平衡管有什么异同点?
- (4) 在实验装置中安装缓冲瓶的作用是什么?

参考文献

- [1] 王亚珍, 彭荣, 徐志花. 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [3] 浙江大学化学系. 中级化学实验[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] 王明德, 王耿, 吴勇. 物理化学实验[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2013.

实验十九 凝固点降低法测定摩尔质量

一、实验目的及要求

- (1) 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量。
- (2) 加深对稀溶液依数性的理解。
- (3) 学会使用凝固点降低实验装置。

二、实验原理

1. 理论原理

稀溶液依数性(蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高和渗透压)是稀溶液的重要性质。凝固点降低是稀溶液四个依数性之一,应用其可以测定非挥发溶质的摩尔质量。

当稀溶液随温度降低有固体析出时,溶质因溶液很稀未达饱和不能析出,而溶剂已达饱和能够析出,所以稀溶液凝固析出的固体是固体纯溶剂。溶液的凝固点低于纯溶剂凝固点,其降低值与溶液的质量摩尔浓度成正比,即

$$\Delta T = T_f^* - T_f = K_f b_B \quad (1)$$

式中: T_f^* ——纯溶剂的凝固点;

T_f ——溶液的凝固点;

b_B ——溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度;

K_f ——溶剂的质量摩尔凝固点降低常数,它的数值仅与溶剂的性质有关。

若称取一定量的溶质 $m_B(\text{g})$ 和溶剂 $m_A(\text{g})$, 配成稀溶液, 若 M_B 为溶质的摩尔质量(单位: $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 则此溶液的质量摩尔浓度为

$$b_B = 1000 m_B / M_B m_A \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式,整理得溶质的摩尔质量

$$M_B = (1000 K_f m_B / \Delta T m_A) \quad (3)$$

若已知某溶剂的凝固点降低常数 K_f 值,通过实验测定此溶液的凝固点降低值 ΔT ,即可计算溶质的摩尔质量 M_B 。

凝固点降低值的大小,直接反映了溶液中溶质有效质点的数目。如果溶质在溶液中有离解、缔合、溶剂化和配合物生成等情况,这些均影响溶质在溶剂中的表观分子量。因此凝固点降低法也可用来研究溶液的一些性质,如电解质的电离度、溶质的缔合度、活度和活度系数等。

2. 测量原理

纯溶剂的凝固点为其液相和固相共存的平衡温度。通常测凝固点的方法是将溶液逐渐冷却到析出晶体,测定析出晶体时的温度。若将液态的纯溶剂逐步冷却,在未凝固前温度将随时间逐渐下降,开始凝固后因放出凝固热而补偿了热损失,体系将保持液—固两相

共存的平衡温度不变,直至全部凝固,温度再继续下降,其冷却曲线如图 2-19-1 中曲线 1 所示。但实际应用过程中,当液体温度达到或稍低于其凝固点时,晶体并不析出,这就是所谓的过冷现象。此时若加以搅拌或加入晶种,促使晶核产生,则大量晶体会迅速形成,并放出凝固热,使体系温度迅速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。冷却曲线如图 2-19-1 中曲线 2 所示。

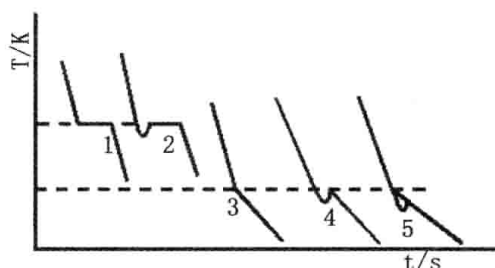


图 2-19-1 溶剂与溶液的凝固点降低的步冷曲线

溶液的凝固点是该溶液与溶剂的固相共存的平衡温度,其冷却曲线与纯溶剂不同。当有溶剂凝固析出时,剩余溶液的浓度逐渐增大,因而溶液的凝固点也逐渐下降。因有凝固热放出,冷却曲线的斜率发生变化,即温度的下降速度变慢,如图 2-19-1 中曲线 3 所示。本实验要测定已知浓度溶液的凝固点。如果溶液过冷程度不大,析出固体溶剂的量很少,对原始溶液浓度影响不大,则以过冷回升的最高温度作为该溶液的凝固点,如 2-19-1 中曲线 4 所示。若太过冷或寒剂(本实验为冰水浴)温度过低,则凝固热抵偿不了散热,此时温度不能回升到凝固点,在温度低于凝固点时完全凝固,就得不到正确的凝固点,如 2-19-1 中曲线 5 所示。

确定凝固点的另一种方法是外推法,如图 2-19-2 所示。首先记录绘制纯溶剂与溶液的冷却曲线,作曲线后面部分(已经有固体析出)的趋势线并延长使其与曲线的前面部分相交,其交点就是凝固点。

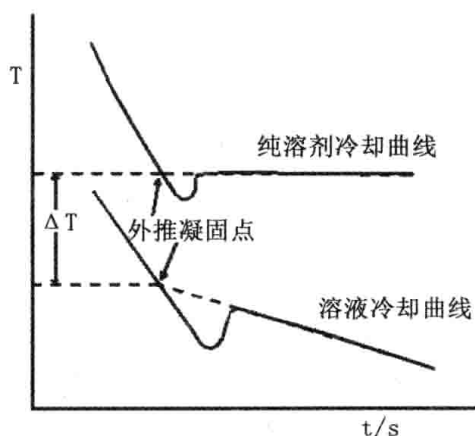


图 2-19-2 外推法求纯溶剂和溶液的凝固点

三、仪器药品

仪器: ZR-2NS 凝固点下降实验装置(包括凝固点管,凝固点管塞,凝固点管的套管,

小搅拌杆,大搅拌杆,冰水浴缸,冰水浴缸盖和精密数字温差仪等)、计算机、打印机、电子天平、烧杯。

药品:水,冰块,环己烷(分析纯),萘(分析纯)。

四、实验步骤

1. 安装实验装置(图 2-19-3、图 2-19-4)

(1) 检查测温探头,要求洁净,可以用环己烷清洗测温探头并晾干。

(2) 冰水浴槽中准备好冰和水,温度最好控制在 $3.5\sim 4.5^{\circ}\text{C}$ 。

2. 测定操作

(1) 连接好仪器,连接测试主机与计算机(COM 口)。连接完毕接通电源。

(2) 拔下开关旁插头,取出“搅拌器一”连同测定管及玻璃套管,向大玻璃管中加入冰水混合物,并应开动冰浴场搅拌及加入水或冰,控制水浴温度低于溶液凝固点温度 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ (纯溶剂环己烷的凝固点为 6.5°C)。

(3) 用移液管取 25.00ml (或用 0.01g 精度的天平称量 20.00g 左右)分析纯的环己烷注入已洗净干燥的凝固点测定样品管中。以液面低于管口 2cm 为宜,将测定管、“搅拌器一”和玻璃套管按顺序放入水浴中(要求环己烷完全浸没在水浴环境中),连接“搅拌器一”插头。

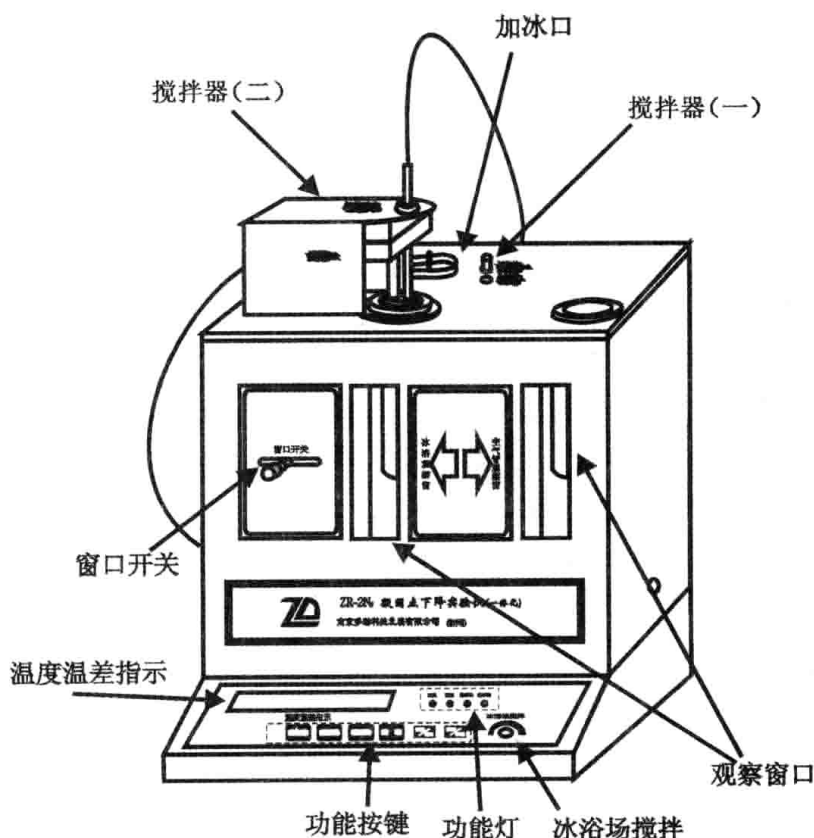


图 2-19-3 ZR-2NS 凝固点下降实验装置(外观)

(4) 凝固点测定。

① 环己烷的凝固点测定。先粗测凝固点,再精测凝固点。将温差测量置 0,探头插入

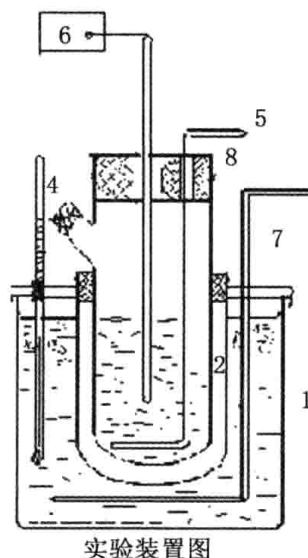


图 2-19-4 ZR-2NS 凝固点下降实验装置(内部)

1.大玻璃筒;2.玻璃套管;3.普通温度计;4.被测物加入口;5,7.搅拌棒;6.温差测量仪;8.测定管

测定管中。打开电源开关,启动操作软件,软件可以自动记录体系的步冷曲线。(详见附录的软件操作)

通过窗口看搅拌情况,同时读取温差测量仪上数据。当刚有固体析出时,迅速取出测定管,擦干管外冰水,插入空气套管中,缓慢均匀搅拌,观察精密温差测量仪的数值,直至温度稳定,即为环己烷的凝固点参考温度。取出测定管,用手温热,同时搅拌,使管中固体完全熔化,再将测定管直接插入冰浴中,缓慢搅拌,使环己烷迅速冷却,当温度降至高于凝固点参考温度 0.5°C 时,迅速取出测定管,擦干,放入空气套管中,每秒搅拌一次,使环己烷温度均匀下降,当温度低于凝固点参考温度时,应急速搅拌(防止过冷超过 0.5°C),促进固体析出,温度开始上升,搅拌减慢,注意观察温差测量仪的变化,直至稳定,此即为环己烷的凝固点。重复测定三次。要求环己烷凝固点的绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

② 萘的环己烷溶液凝固点测定。取出测定管,使管中的环己烷熔化,从测定管的支管加入事先压成片状的 $0.2\sim 0.3\text{g}$ 的萘,拌使之全部溶解。用以上方法测定溶液的凝固点。先测凝固点的参考温度,再精确测之。溶液凝固点是取过冷后温度回升所达的最后温度,重复三次,要求绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 结束整理。关闭仪器电源,断开各电源连接线,拆卸凝固点实验装置,将凝固点管洗净后用蒸馏水荡洗,置于烘箱中烘干。凝固点装置的其他部件放入仪器箱内。

五、注意事项

(1) 实验时应将测温探头擦干后再插入凝固点管。不使用时注意妥善保护测温探头。

(2) 加入固体样品时要小心,勿粘在壁上或撒在外面,以保证量的准确性。

(3) 熔化样品和溶解溶质时切勿升温过高,以防超出温差仪量程。

(4) 判断样品管中是否出现固体,不是直接观察样品管里面,而是从记录的温度数据上判断,即温度由下降较快变为下降较慢的转折处。

六、数据记录与处理

- (1) 根据公式 $\rho = 0.7971 - 0.8879 \times 10^{-3} t$ 计算室温 $t^{\circ}\text{C}$ 时环己烷的密度。
- (2) 根据计算机所记录的纯溶剂和溶液的时间—温度步冷曲线确定环己烷和溶液的凝固点。
- (3) 根据环己烷和溶液的凝固点, 计算萘的摩尔质量。(环己烷的 K_f 自查)
- (4) 将实验数据记录与处理结果填入表 2-19-1。

表 2-19-1 凝固点降低实验数据记录与处理结果

项 目	数 值	备 注
环己烷体积 V_A/mL		
环己烷质量 m_A/g		$m_A = \rho V_A$
萘质量 m_B/g		
环己烷 $K_f/\text{kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$		查 表
环己烷的凝固点 T_f^*/K		由步冷曲线得出
溶液的凝固点 T_f/K		由步冷曲线得出
凝固点降低值 $\Delta T/\text{K}$		
萘的摩尔质量 $M_B/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$		$M_B = 1000 K_f m_B / \Delta T m_A$
室 温/ $^{\circ}\text{C}$		
大气压/ kPa		

七、思考题

- (1) 何为稀溶液的依数性?
- (2) 何为过冷现象? 如何控制溶液的过冷程度?
- (3) 在精确测定凝固点时为什么要急速搅拌?
- (4) 在测定时如何确定所加入的溶质质量?

参考文献

- [1] 傅献彩. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [2] 罗澄源. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [3] 魏亚杰. 凝固点降低法测定摩尔质量实验改进[J]. 大学化学, 2001, 16(6): 40-41.
- [4] 韩成利, 孙丽敏, 陈伟, 等. 沸点升高法测摩尔质量——兼谈凝固点降低法测摩尔质量的改革[J]. 齐齐哈尔大学学报, 1999, 11.
- [5] 邵小模. “凝固点降低法测摩尔质量”实验方法的改进[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2000, 2(2).

附录 ZR-2NS 型凝固点下降实验装置(一体化)

一、特点

ZR-2NS 型凝固点下降实验装置,由 ZR-2NS 机电一体化自动搅拌装置、专用容器和精密温度温差测量仪组合而成的,用于完成凝固点降低法测摩尔质量的实验。ZR-2NS 型凝固点下降实验装置,十六位液晶显示,具有操作简单、使用安全、重复性好、测量精度高、一体化、整洁美观等优点。温差分辨率 0.001°C ,温差范围 $-49.999\sim 99.999^{\circ}\text{C}$,转速在快速时为 $30\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,在慢速时为 $10\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

二、实验操作说明

(1)连接好仪器(图 2-19-5),接通电源。

(2)拔下开关旁插头,取出“搅拌器一”连同测定管及玻璃套管,向大玻璃管中加入冰水混合物,并打开“冰浴场搅拌”以及加入水或冰,控制水浴温度低于溶液凝固点温度 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 。

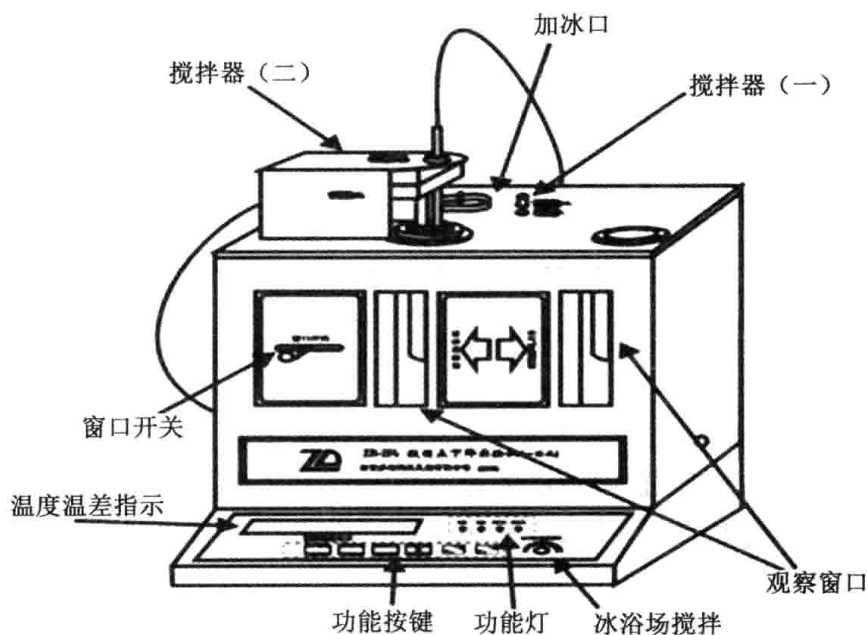


图 2-19-5 ZR-2NS 凝固点下降实验装置

(3)向测定管中小心注入 25ml 纯环己烷,以液面低于管口 2cm 为宜,将测定管、“搅拌器一”及玻璃套管按顺序放入水浴中(要求环己烷完全浸没在水浴环境中),连接“搅拌器一”插头。

(4)将温差测量仪置 0,探头插入测定管中。打开电源开关,通过窗口看搅拌情况,同时读取温差测量仪上的数据。当刚有固体析出时,迅速取出测定管,擦干管外冰水,插入空气套管中,缓慢均匀搅拌,观察精密温差测量仪的显示的数值,直至温度稳定,即为环己

烷的凝固点参考温度。取出测定管,用手温热,同时搅拌,使管中固体完全熔化,再将测定管直接插入冰浴中,缓慢搅拌,使环己烷迅速冷却,当温度降至高于凝固点参考温度 0.5°C 时,迅速取出测定管,擦干,放入空气套管中,每秒搅拌一次,使环己烷温度均匀下降,当温度低于凝固点参考温度时,应急速搅拌,(防止过冷超过 0.5°C),促进固体析出。温度开始上升,搅拌减慢,注意观察温差测量仪的变化,直至稳定,此即为环己烷的凝固点。重复测定三次。要求环己烷凝固点的绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

(5)取出测定管,使管中的环己烷熔化,从测定管的支管加入事先压成片状的 $0.2\sim 0.3\text{g}$ 的萘,待溶解后,测定溶液的凝固点。先测凝固点的参考温度,再精确测之。溶液凝固点是取过冷后温度回升所达的最后温度,重复三次,要求绝对平均误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

(6)实验操作注意事项。

①插拔连接搅拌器的插头时一定要将电源开关置于断的位置。

②测定管、搅拌棒必须清洁、干燥。温差测量仪的探头、温度计必须与搅拌棒有一定空隙,以防止搅拌时摩擦生热,影响环己烷的凝固。

③溶剂、溶质的纯度都直接影响实验的结果。

④水浴的温度在 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ 为宜。

三、软件操作说明

凝固点下降软件启动后,操作界面如图 2-19-6 所示。



图 2-19-6 ZR-2NS 型凝固点下降实验装置操作界面

图 2-19-5 中左侧是参数数据区,中间是坐标图线区,顶部是菜单栏和工具栏,底部是状态数据栏。

1. 参数设置

在任务开始前首先设置相关参数。

(1)在屏幕左侧相应的窗口内分别输入环境温度、溶剂名称、溶剂质量(通过换算求得)、溶质名称和溶质质量等参数,然后点击顶部菜单中“参数设置—样品(环境)参数”菜单,确认已输入的参数(如图 2-19-7 所示)。

(2)如果用户的计算机不止一个串行接口,点击顶部菜单中“参数设置—通讯口设置”菜单命令(如图 2-19-7 所示),弹出一个对话框,可以选择相应的通讯口(默认串行

通讯口为 COM1、波特率为 4800bps)。

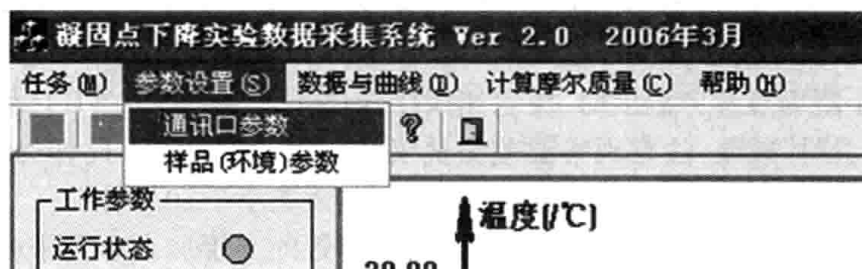


图 2-19-7 通讯口设置

2. 数据采集

(1) 完成参数设置后,点击菜单栏中的“任务”—“数据采集”菜单命令(如图 2-19-8 所示),“运行状态”指示灯开始闪烁,“运行时间”逐渐增加,“体系温度”栏中显示采集到的当前温度数据,同时在坐标区中相应位置描点绘制曲线。

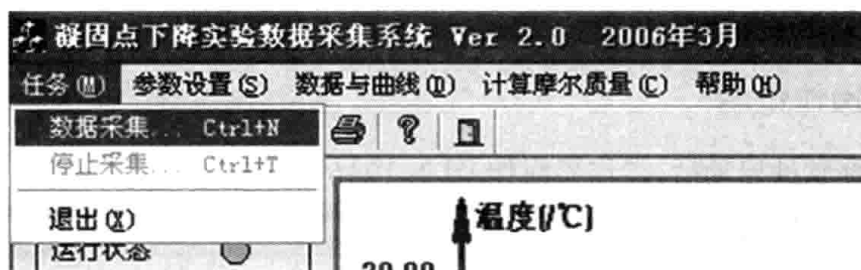


图 2-19-8 数据采集

(2) 数据采集完成后,点击“任务”—“停止采集”菜单命令(如图 2-19-9 所示),弹出一个对话框,提示是否保存所采集到的数据,如回答“是”,则进一步提示保存数据的文件名(建议使用软件默认的文件名而仅修改文件的编号)。至此,已完成全部实验数据的采集—存贮任务。

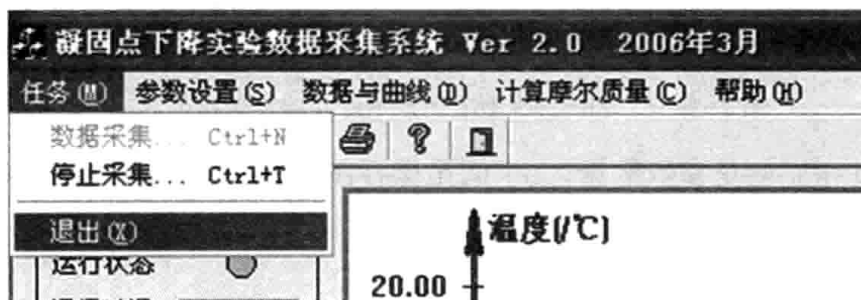


图 2-19-9 停止采集

(3) 实验结束,选择“任务”—“退出”菜单命令,结束工作,退出运行程序。

3. “数据与曲线”

菜单是将已采集到的原始数据文件载入计算机并根据这些数据绘制出温度—时间曲

线,然后可以在这条曲线上选取相应的数据点作为计算和处理的参数。

(1)载入数据在“数据与曲线”菜单中点击“打开数据文件”菜单命令(图 2-19-10 所示打开数据文件)。从文件列表中选择所需的数据文件并打开,就可以在中间的坐标图线区内看到由该文件的数据所绘制的曲线图像和该实验所用的样品参数,以及进行实验时的环境温度。



图 2-19-10 所示打开数据文件

(2)程序开始运行后,可以看到一个贯穿整个坐标图线区的“十”字形大光标并且随着鼠标箭头的移动而移动,同时在屏幕底部的状态栏中间可以读到十字光标中心所在位置的坐标值。在坐标图线区任意点双击鼠标左键,即可在该点作一标志,并将该点的坐标值标注在标志旁边。如果觉得标注太乱,可以选择“数据与曲线”菜单下的“刷新”命令清除所有标志,重现整洁的坐标和曲线(图 2-19-11 所示)。



图 2-19-11 刷新

(3)点击“数据与曲线”菜单下的“另存为...”命令,可以将当前屏幕上显示的所有内容作为图像保存为“. BMP”格式的图形文件,便于以后经适当缩放裁剪后插入其他文档中使用,如图 2-19-12 所示。

(4)点击“数据与曲线”菜单下的“打印”命令,可以将当前屏幕上显示的所有内容输送到打印机打印成纸质文档;“打印预览”命令用于在屏幕上观看打印的效果;“打印设



图 2-19-12 “另存为...”命令格式

置”命令用于设置打印纸张幅面、横排或竖排等打印参数,如图 2-19-13 所示。



图 2-19-13 打印、打印预览、打印设置

4. 计算摩尔质量

计算摩尔质量的界面如图 2-19-4 所示。



图 2-19-14 计算摩尔质量

分别输入溶剂和溶液的凝固点温度,点击“计算摩尔质量”(图 2-19-14),求解溶质的摩尔质量。

所有计算结果都显示在“数据处理”组合框内相应的窗口之中,打印时一并打印输出,另存为图像文件时也保存在文件之中。

5. 软件操作注意事项

(1) 实验数据采集开始前,应事先准备好实验所需的仪器、器材和样品;

(2)在数据传输采集过程中,应尽量减少不必要的操作,以保证数据传输的可靠、稳定和准确;

(3)当一次采集停止后再重新开始采集数据可能会出现一些快速传输的数据,这是因为上次采集停止后暂存的部分尚未完全送出的数据,不影响上次数据的准确性。待其稳定后,停止采集,不保存数据,则自然消除。然后重新开始采集即可恢复新一轮的数据采集任务。

(4)数据文件建议使用单独的文件夹存放,以便查找和使用。

实验二十 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度

一、实验目的

- (1) 了解表面活性剂的特性及胶束形成原理。
- (2) 学会用电导法测定十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度。

二、实验原理

表面活性剂是指溶入少量就能使溶液表面张力显著降低的物质,广泛用于石化、纺织、农药、采矿、食品、洗涤等领域,具有润湿、乳化、增溶、洗涤、发泡等作用。表面活性剂分子是由两部分组成的,一部分是亲水性的极性基团(亲水基),另一部分是疏水性的非极性基团(疏水基)。在表面活性剂浓度较低的水溶液中,表面活性剂分子或离子被吸附在表面,其亲水基向下进入溶液内部,疏水基向外伸向空气中,从而降低溶液的表面张力。当溶液浓度增大时,溶液表面上聚集的表面活性剂分子或离子增多而形成单分子层。表面吸附饱和后,继续增加表面活性剂的浓度,在溶液内部的表面活性剂分子或离子为了能够稳定存在,其非极性基团相互靠拢,形成极性基团向外的分子团。随着表面活性剂浓度的增大,这种分子团也增大,形成球状、棒状或层状的胶束。当疏水基团完全包在胶束内部时,只剩下亲水基团方向朝外,胶束与水之间排斥力很小,从而可以稳定存在于水溶液中。我们把形成胶束所需的表面活性剂的最低浓度称为临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)。如果继续在溶液中加入表面活性剂,则只会增加溶液中胶束的数量或浓度。

临界胶束浓度可作为表面活性剂表面活性的一种量度。因为临界胶束浓度越小,则表示该表面活性剂形成胶束所需的浓度越低,达到表面饱和吸附的浓度也越低。因此,改变表面性质起到润湿、乳化、增溶、发泡等作用所需的浓度也越低。实验发现,溶液的某些物理性质,如表面张力、渗透压、电导率、摩尔电导率、增容作用、去污能力等,随着表面活性剂浓度的变化在临界胶束浓度前、后有显著的不同。用适当方法测定溶液的这些物理性质随表面活性剂浓度变化的数值并绘制曲线,可以通过曲线转折求出表面活性剂的临界胶束浓度。

测定临界胶束浓度的常用方法有以下几种:电导法(只适用于离子型表面活性剂)、表面张力法、浊度法、染料法、折射率法及增溶法等。本实验采用电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度。通过测定不同浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的电导率(或摩尔电导率),作出电导率(或摩尔电导率)与浓度的关系图,从图中曲线的转折点求出临界胶束浓度。

三、仪器药品

仪器:电导率仪 1 台,铂黑电极 1 支,恒温槽 1 套、50mL 容量瓶 14 个,250mL 容量瓶 1 个,电导管若干只, 2mL、5mL 和 10mL 吸量管各 1 支,分析天平。

药品:十二烷基硫酸钠(AR)或 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,电导水。

四、操作步骤

(1) 开启恒温槽,将温度设定为 25°C 。

(2) 用分析天平准确称取已烘干(80°C , 3h)的十二烷基硫酸钠(SDS) 7.2090g,使用电导水溶解后定容至 250mL,此溶液浓度为 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;或直接使用已配置好的 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷基硫酸钠水溶液。

(3) 使用吸量管分别量取 0.5mL、1.5mL、2.5mL、3.0mL、3.5mL、4.0mL、5.0mL、5.5mL、6.0mL、6.5mL、7.0mL、7.5mL、9.0mL、10.0mL 的 $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷基硫酸钠溶液置于 14 个 50mL 的容量瓶中,使用电导水定容,配置成不同浓度的 SDS 待测溶液。

(4) 依次从低浓度到高浓度测定步骤 3 中所配置的 14 个溶液的电导率并记录。注意:每个溶液需恒温 10min 再测,平行测定三次,取平均值;电导率仪使用方法参见附录或实验十一。

(5) 实验结束,整理实验仪器,打扫实验室卫生。

五、注意事项

(1) 溶液配制要准确。

(2) 注意恒温测定,并且测定顺序应由稀到浓。

(3) 每次测量前应将电导管和电极用蒸馏水冲洗 3 遍,再用待测溶液冲洗 3 遍。

六、数据记录与处理

1. 原始数据记录

将实验数据填入表 2-20-1 中,并记录实验温度与大气压力值。

表 2-20-1 原始数据记录表

实验温度: _____; 环境温度: _____; 大气压: _____

编号	V_{SDS}/mL	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	电导率 $\kappa / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$			平均电导率 $\bar{\kappa}$	摩尔电导率 Λ_m
			1	2	3		
1	0.50						
2	1.50						
3	2.50						
4	3.00						
5	3.50						
6	4.00						

续表 2-20-1

实验温度: _____; 环境温度: _____; 大气压: _____

编号	V_{SDS}/mL	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	电导率 $\kappa / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$			平均电导率 $\bar{\kappa}$	摩尔电导率 Λ_{m}
			1	2	3		
7	5.00						
8	5.50						
9	6.00						
10	6.50						
11	7.00						
12	7.50						
13	9.00						
14	10.00						

2. 实验数据处理

(1) 作 $\kappa \sim c$ 图, 由曲线转折点确定 CMC, 并与文献值比较。(2) 或作 $\Lambda_{\text{m}} \sim c$ 图, 由曲线转折点确定 CMC, 并与文献值比较, 其中 $\Lambda_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c}$ 。

七、问题与讨论

(1) 为什么十二烷基硫酸钠溶液的电导率(或摩尔电导率)在 CMC 处会突然变化?

(2) 非离子型表面活性剂的 CMC 能否用电导法测定, 为什么?

(3) 为什么要在恒温下测定电导率?

参考文献

- [1] 天津大学. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [2] 南开大学. 物理化学实验[M]. 天津: 南开大学出版社, 1991.
- [3] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [4] 王舜. 物理化学组合实验[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

第三部分

综合设计探究性实验

实验二十一 HCl 分子结构参数的测定(综合实验)

一、目的要求

(1) 了解分子振动—转动光谱的基本原理,熟悉红外光谱仪的实验方法。

(2) 测定 HCl 分子的振动—转动光谱。

(3) 通过谱图分析,计算转动常数 B 、键长 R_e 、振动特征波数 $\tilde{\nu}_e$ 、非谐性系数 x 、零点振动能 E_0 、力常数 k 和平衡解离能 D_e 等结构参数。

(4) 综合应用无机化学知识制备纯净 HCl,应用分析化学技术使用红外光谱仪的气体样品分析法测定光谱,应用结构化学的知识解析光谱和求出 HCl 的结构参数。

二、实验原理

分子的振动能级发生跃迁总是伴有转动能级的跃迁,所得到的振动—转动光谱出现在红外波段,因此分子的振动—转动光谱称为红外光谱。显然,红外光谱不是简单的线状光谱,而是在振动带上出现一系列转动结构的带状光谱。

对于双原子分子而言,只有极性分子才有红外吸收。液体和固体的红外光谱,由于其分子间相互作用比气体分子强,振转光谱中的转动结构一般不易分辨。不同的分子在气态时通常有其特征的振转光谱。研究振转光谱可以测定分子结构。异核双原子分子 HCl 的振动—转动光谱即为红外光谱的典型例子。

若分子的转动采用刚性转子模型,振动采用非谐振子模型,则振动—转动能为

$$E(v, J) = hc\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\tilde{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + BhcJ(J+1) \quad (1)$$

式中: J ——转动量子数;

B ——转动常数;

v ——振动量子数;

$\tilde{\nu}_e$ ——振动特征波数;

x ——非谐性系数。

零点振动能

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu = \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_e \quad (2)$$

振动特征波数与力常数的关系为

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

转动常数与键长的关系为

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} \quad (4)$$

根据光谱定律, $\nu = 0 \rightarrow 1$ 的基本谱带和 $\nu = 0 \rightarrow 2$ 的倍频谱带的频率为

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_e (1 - 2x) \quad \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 2\tilde{\nu}_e (1 - 3x) \quad (5)$$

平衡解离能为

$$D_e = \frac{hc\tilde{\nu}_e}{4x} \quad (6)$$

从 $\nu = 0$ 到 $\nu = 1$ 的基本谱带由一系列谱线组成。 $\Delta J = +1$ 的一组谱线称为 R 支(图 3-21-1, R-Branch 区域), $\Delta J = -1$ 的一组谱线称为 P 支(图 3-21-1, P-Branch 区域), $\Delta J = 0$ 的一组谱线称为 Q 支[图 3-21-1, (Q) 区域]。各谱线的距离均为 $2B$ 。

由于 HCl 分子 $\Delta J = 0$ 的跃迁是不允许的, 所以在红外光谱图中不出现 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ 的谱线, 但可以找到 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ 的值, 其位置恰好在 P 支谱与 R 支谱之间。

HCl 分子的转动光谱图及其同位素(Cl 的同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl) 效应如图 3-21-1 所示。

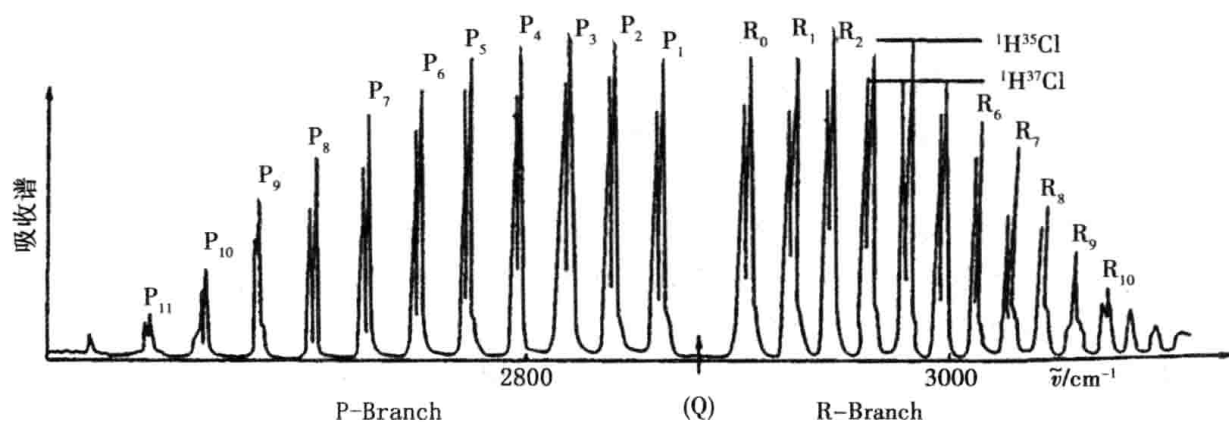


图 3-21-1 HCl 分子的红外光谱图

三、仪器药品

仪器: 红外光谱仪(带气体样品池)1 台、气体样品池 1 个、HCl 气体发生装置 1 套、真空泵 1 台。

药品: 浓 H_2SO_4 、固体 NaCl、氮气。

四、操作步骤

1. 样品制备

(1) 将气体样品池抽真空: 将气体样品池接通真空泵, 抽至压力 100 Pa 左右。抽毕, 关闭样品池的活塞。

(2) HCl 气体发生装置的启动: 在烧瓶中加入 10g NaCl 固体, 将分液漏斗中的浓

H_2SO_4 (最多 10 mL) 慢慢滴入固体 NaCl 中, 即开始生成 HCl 气体 (可水浴加热促进 HCl 气体的生成)。将产生的 HCl 气体先通入 NaOH 溶液, 吸收片刻后接入气体样品池。慢慢打开样品池活塞, 使 HCl 气体对池内冲洗三次后关闭样品池活塞, 充气完毕。

2. 红外谱图测定

因同学们在仪器分析课程中学习过红外光谱仪的使用, 所以使用方法从略。

将气体样品池安装到红外光谱仪上, 测定样品的吸收光谱, 得到红外光谱图。若红外谱图较理想, 能清楚地分辨出转动光谱的间距和基频 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ 的值, 则结束操作, 否则需重新取样, 重新绘制红外谱图。

3. 后处理

取下气体样品池, 在通风橱内放出 HCl 气体, 用氮气冲洗气体样品池以保护样品池窗口。关上气体样品池活塞, 将气体样品池置于干燥器中。

五、实验注意事项

- (1) 制备 HCl 气体和使用红外光谱仪时, 必须在指导教师的指导下进行操作。
- (2) 将样品池内 HCl 气体放出时, 勿用真空泵抽, 以免腐蚀真空泵。
- (3) 样品池使用完毕后一定要充上氮气。

六、实验数据记录与处理

- (1) 在红外光谱图上标出 P 支谱与 R 支谱。
- (2) 在红外光谱图上找出 P 支谱 (或 R 支谱) 的谱线间距, 计算转动常数 B , 由式 (4) 计算 HCl 键长 R_e 。
- (3) 在红外光谱图上找出 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ 的值。若倍频 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 5668 \text{ cm}^{-1}$, 由式 (5) 计算振动特征波数 $\tilde{\nu}_e$ 和非谐性系数 x , 由式 (2) 计算零点振动能 E_0 , 由式 (3) 计算力常数 k , 由式 (6) 计算平衡解离能 D_e 。

七、思考题

- (1) 为什么在红外区可以看到转动谱线的结构?
- (2) 在 HCl 的振动—转动光谱中为何不见 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ 的谱线?

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验 [M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [3] 金必耀. 计算六 HCl 之转动振动光谱 [EB/OL]. [2014-02-01] <http://www.ch.ntu.edu.tw/~byjin/course/Compchem/education/Qcex/hcl/ex6.html>.

实验二十二 B-Z 振荡反应(综合实验)

一、目的要求

- (1) 了解 Belousov-Zhabotinsky 反应(简称 B-Z 反应)的基本原理,掌握利用微机系统研究化学振荡反应的方法。
- (2) 测定振荡反应的诱导期和振荡周期,求取反应的表现活化能。
- (3) 加深理解振荡反应这一现象,初步认识体系远离平衡态下的复杂行为。
- (4) 通过本实验理解化学热力学、化学动力学和电化学知识的综合运用。

二、实验原理

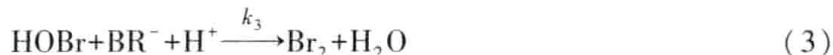
所谓化学振荡就是反应系统中某些物理量(如组分的浓度)随时间做周期性的变化。化学振荡是十分复杂的反应,它包含了大量的化学反应物质,如反应物、生成物、中间体和催化剂。在一般的化学反应进行时,反应物浓度不断降低,产物浓度不断增大,中间体浓度较低,相对地保持拟稳定状态值,即中间体的生成速度基本上等于它的消耗速度。在振荡反应中,反应物、生成物浓度变化情况和上述情况相同,但中间体的浓度却发生振荡,即它们的浓度随时间发生周期性变化。在化学振荡发生时会有稳定性、滞后现象、激发性、非周期振荡等现象存在。作为均相溶液中化学振荡反应的第一个实例是贝洛索夫(Belousov)于 1958 年提出的,即柠檬酸在 4 价铈离子与 3 价铈离子催化作用下被溴酸钾所氧化。随后人们发现了一大批可呈现化学振荡现象的反应系统,其中最典型的为 B-Z 振荡反应系统。所谓 B-Z 体系是指由溴酸盐,有机物在酸性介质中,在有(或无)金属离子催化剂催化下构成的体系。它由苏联科学家贝洛索夫(Belousov)发现,后经另一位苏联化学家扎伯丁斯基(Zhabotinsky)进一步证明改进而得名。

发生化学振荡的基本条件有两个:一个是热力学的;另一个是动力学的。热力学的要求是:体系远离平衡,即整个反应的 ΔG 是较大的负值;动力学上的最低要求是:反应的质量作用动力学定律是非线性的。

对于 B-Z 振荡反应的机理,目前为人们普遍接受的是 FKN 机理。以 $\text{BrO}_3^- - \text{Ce}^{4+} - \text{CH}_2(\text{COOH})_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系为例加以说明。当 $[\text{Br}^-]$ 足够高时,发生 A 过程[反应(1)、(2)]。

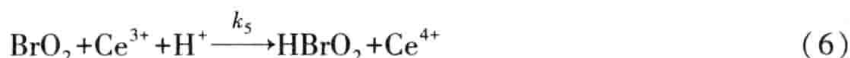
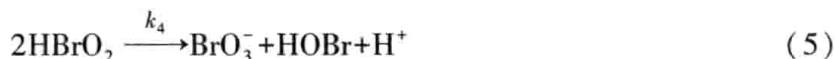
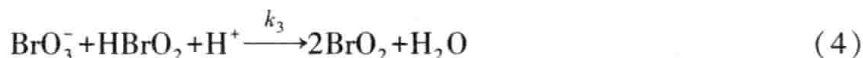


其中,第一步是速率控制步,当达到稳态时有



$$[\text{HBrO}_2] = \frac{k_1}{k_2} [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]$$

当 $[\text{Br}^-]$ 低时,发生下列 B 过程[反应(4)、(5)、(6)], Ce^{3+} 被氧化。



反应经(4)、(5)、(6)将自催化产生 HBrO_2 ,达到稳态时由反应(2)和(4)可以看出 Br^- 和 BrO_3^- 是竞争 HBrO_2 的。当 $k_2[\text{Br}^-] > k_4[\text{BrO}_3^-]$ 时,自催化过程不可能发生。自催化是 B-Z 振荡反应中必不可少的步骤,否则振荡不能发生。

随着 $[\text{Br}^-]$ 达到某个临界值 $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ 时,自催化步骤(4)引起的 HBrO_2 的生成速率正好等于过程 A 中由步骤(2)引起的 HBrO_2 的消耗速率,即

$$[\text{HBrO}_2] \approx \frac{k_2}{2k_4} [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]$$

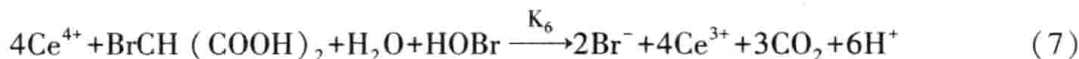
$$\frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = k_4 [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+] [\text{HBrO}_2] - k_2 [\text{Br}^-]_{\text{crit}} [\text{HBrO}_2] [\text{H}^+] = 0$$

Br^- 的临界浓度为

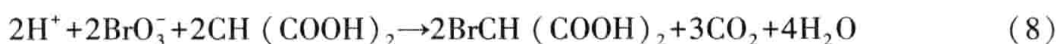
$$[\text{Br}^-]_{\text{crit}} = \frac{k_4}{k_2} [\text{BrO}_3^-] \approx 5 \times 10^{-6} [\text{BrO}_3^-]$$

若已知实验的初始浓度 $[\text{BrO}_3^-]$,由上式即可估算 $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ 。

最后 Br^- 可通过过程 C[反应(7)]再生:



过程 A、B、C 合起来组成了反应系统中的一个振荡周期。



该体系的总反应为

振荡的控制物质是 Br^- 。体系中存在两个受溴离子浓度控制的过程 A 和 B,当 $[\text{Br}^-]$ 高于临界浓度 $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ 时发生 A 过程,当 $[\text{Br}^-]$ 低于 $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ 时发生 B 过程,也就是说 $[\text{Br}^-]$ 起着开关作用,它控制着从 A 到 B 过程的发生,再控制由 B 到 A 过程的转变。在 A 过程,由于化学反应 $[\text{Br}^-]$ 降低,当 $[\text{Br}^-]$ 达到 $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ 时, B 过程发生。在 B 过程中, B 中产生的 Ce^{4+} 通过 C 过程使 Br^- 再生, $[\text{Br}^-]$ 增加,当 $[\text{Br}^-]$ 达到 $[\text{Br}^-]_{\text{crit}}$ 时 A 过程发生,从而完成一个循环。

从 FKN 机理可以看出,系统中 $[\text{Br}^-]$ 、 $[\text{HBrO}_2]$ 和 $[\text{Ce}^{4+}]$ 、 $[\text{Ce}^{3+}]$ 都随时间做周期性变化。在实验中,我们可以用铂丝电极测定 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 随时间变化的曲线,得出不同温度下的诱导期 $t_{\text{诱}}$,即可估算表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 。根据不同温度时的振荡周期可求出振荡周期活化能 $E_{\text{振}}$ 。

本实验综合运用化学热力学、化学动力学和电化学知识研究非线性化学动力学反应之一的化学振荡反应。

三、仪器药品

仪器:超级恒温槽一台、B-Z 振荡反应装置一套、计算机一台、打印机一台、双层玻璃反应器一个、铂电极一个、甘汞电极一个。

药品: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙二酸(用分析纯配制)、 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴酸钾(用分析纯配制)、 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铈铵(用分析纯,在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸介质中配制)。

四、实验步骤

1. 反应装置的安装

按图 3-22-1 安装玻璃反应器并接好线路。打开 B-Z 振荡反应数据采集接口装置的电源开关。

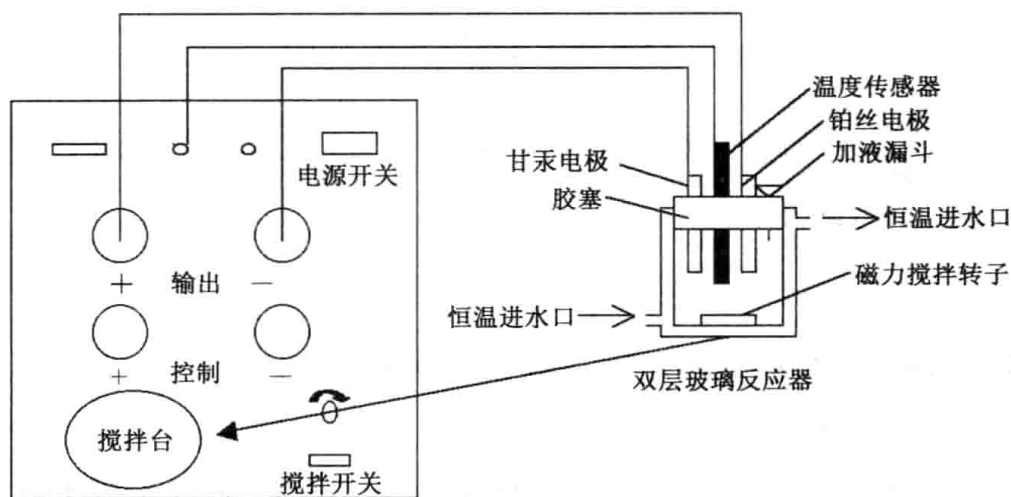


图 3-22-1 B-Z 振荡反应装置安装示意图

2. 恒温槽的调节

打开超级恒温槽电源开关,将第一个实验温度设置成 30.30°C (此时反应器实际温度 30°C 。一般超级恒温槽温度设定要高于反应器温度 $0.30 \sim 0.90^{\circ}\text{C}$,为什么?)。其他实验温度依次为 33°C , 36°C , 39°C , 42°C , 45°C ,共需测定 6 个实验温度的数据。

3. 仪器软件操作

(1) 设置参数。

- ①连接设备与电脑的数据线,打开设备电源开关;
- ②启动软件,点击“体系温度 $n^{\circ}\text{C}$ ”选项卡切换到数据采集窗口;
- ③设置实验组数:“设置”——>“实验组数”。
- ④选择通讯模式:“设置”——>“通讯模式”,单 COM 口通讯或多 COM 口通讯;
- ⑤设置通讯口:“设置”——>“通讯口”;

⑥设置采样时间：“设置”——>“采样时间”；

⑦设置合适坐标系：“设置”——>“设置坐标系”；

⑧开始实验：“数据通信”——>“开始通讯”。弹出“实验体系温度”窗口，输入相应的温度。

(2)加入样品开始实验。

①将盛有 120mL $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铈铵的锥形瓶放入超级恒温槽中恒温。在玻璃恒温套反应器中放入洁净的磁力搅拌转子，然后依次加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙二酸， $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸， $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴酸钾各 15mL，盖上胶塞，使电极都浸入溶液中。打开磁力搅拌开关，调整搅拌速度以溶液旋转但又不起漩涡为宜。

②当系统温度达到实验温度后再恒温 5min。此时从加液漏斗处加入 15mL 恒温后的 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铈铵，在加入一半溶液时点击“实验体系温度”窗口的“确定”键开始绘图。

③观察绘出的波形及溶液颜色的变化，初步观察诱导期和振荡周期，观察诱导期和振荡周期的定义图（如图 3-22-2 所示）。

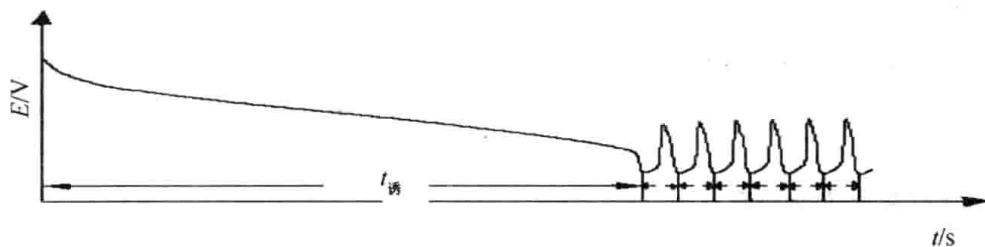


图 3-22-2 诱导期定义图

(3)停止实验。

①停止实验：激活要停止实验的“体系温度 $n^{\circ}\text{C}$ ”选项卡，点击：“数据通信”——>“停止通讯”，窗口对应的仪器停止数据采集及绘图。

②保存数据。

③其他操作执行“文件”——>“保存”“打印”命令，对图进行保存、打印。

④刷新当前窗口：“数据通信”——>“清屏”（即清屏绘图区），再重复上述步骤。

依次改变温度为 33°C ， 36°C ， 39°C ， 42°C ， 45°C ，按以上步骤完成实验。

(4)计算诱导时间和振荡周期。

执行“数据处理”——>“计算活化能参数”命令进入计算活化能参数状态（绘图区右上角有红颜色文字提示），把鼠标分别移到诱导时间的起点和终点单击右键，求出诱导时间 $t_{\text{诱}}$ ，再把鼠标分别移到 n ($n \geq 1$) 个连续振荡周期的起点和终点单击右键，求出平均振荡周期 $t_{\text{振}}$ 。

(5)计算活化能。

①点击“表观活化能分析”选项卡切换到数据处理窗口。

②打开已绘制好的 B-Z 振荡反应实验曲线。

③执行“数据处理”——>“线性处理”命令,对当前区域曲线进行线性滤波处理,去掉干扰数据。

④执行“数据处理”——>“计算活化能参数”命令,进入计算诱导时间 $t_{\text{诱}}$ 和振荡周期 $t_{\text{振}}$ 状态,用鼠标右键单击标定,鼠标左键双击可以放大当前图形。

⑤执行“数据处理”——>“数据映射”命令,软件把 B-Z 振荡反应实验曲线诱导时间 $t_{\text{诱}}$ 、振荡周期 $t_{\text{振}}$ 和体系温度自动填到诱导/振荡表观活化能数据表格中。

⑥执行“数据处理”——>“计算表观活化能”命令,计算出诱导表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 和振荡表观活化能 $E_{\text{振}}$ 。

⑦执行“文件”——>“保存”“打印”命令,对图形进行保存和打印。

五、注意事项

(1)测量诱导期时要观察计算机屏幕上方“信号电压”和“计时”,用笔记录下形成振荡周期第一个波峰前的最低信号电压所对应的时间(为“计时”后的示数),也可用鼠标右键在图中读取时间。

(2)根据室温的不同,一般要控制恒温槽的温度在比反应体系温度高 $0.3 \sim 0.9^\circ\text{C}$ 范围内。搅拌的速度要适当。一般以搅拌时液面形成小旋涡但不产生大量气泡为宜。

六、数据记录与处理

1. 数据记录

将不同温度下的 $t_{\text{诱}}$ 和 $t_{\text{振}}$ 填入自己设计的表格中(根据公式 $t_{\text{振}} = \frac{t_5 - t_{\text{诱}}}{5}$ 求出振荡周期 $t_{\text{振}}$)。

2. 数据处理

(1)根据公式 $1/t_{\text{诱}} \propto k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{诱}}}{RT}\right)$, 可得 $\ln(1/t_{\text{诱}}) = \ln A - \frac{E_{\text{诱}}}{RT}$, 如果作 $\ln(1/t_{\text{诱}}) \sim 1/T$ 图,由斜率可求出表观活化能 $E_{\text{诱}}$, 作 $\ln(1/t_{\text{振}}) \sim 1/T$ 图,由斜率求出表观活化能 $E_{\text{振}}$ 。

(2)本 B-Z 振荡反应实验软件已将上述作图步骤程序化到数据处理软件中,按照第四部分操作步骤(5)计算活化能的步骤①~⑦可求出表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 和 $E_{\text{振}}$, 并打印结果,每名同学一份。

七、思考题

(1)本实验中铂电极记录的电势曲线主要反映哪个电极电势的变化? 溶液颜色如何随电势变化?

(2)诱导期随温度怎样变化? 振荡周期随温度怎样变化?

(3) 本实验记录的电势主要代表什么意思? 与 Nernst 方程求得的电位有何不同?

参考文献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [3] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [4] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004.

实验二十三 纳米二氧化钛对甲基橙的光催化降解(综合实验)

一、实验目的

- (1)掌握用溶胶—凝胶法制备二氧化钛光催化剂的方法和原理。
- (2)掌握纳米材料的基本表征方法。
- (3)测定评价制备的 TiO_2 光催化剂的催化活性。
- (4)学习光催化反应的实验技术和分析方法。

二、基本原理

半导体纳米材料的光催化特性正引起全世界的普遍关注。在目前广泛研究的光催化剂中 TiO_2 因价廉、无毒及光催化活性高而颇具优势。利用溶胶—凝胶法制备的纳米 TiO_2 具有良好的光催化活性和反应选择性的特点,可以在废水、大气污染治理方面有所作为。在常规催化氧化法基础上发展起来的以纳米材料为催化剂的半导体光催化氧化水处理技术,现已广泛用于各种废水中的有机物的降解研究,并取得了较大的进展。甲基橙染料废水具有成分复杂、色度高、毒性大、可生化降解性差等特点,一直是废水处理中的难题,常用的处理方法(如生化法、混凝沉降法、电解法等)均难以满足排放标准要求,本实验采用纳米 TiO_2 光催化法处理此类有机染料废水。

二氧化钛的光催化能带理论认为,半导体的基本能带结构是:存在一系列的满带,最上的满带称为价带(VB);存在一系列的空带,最下面的空带称为导带(CB);价带和导带之间为禁带。当用能量大于或等于其禁带宽度的光照射时,半导体价带上的电子可以被激发跃迁到导带,同时在价带上产生相应的空穴,这样就在半导体内部生成了电子和空穴对。由于半导体能带的不连续性,电子和空穴的寿命较长。一部分电子和空穴在半导体内和表面发生复合,而另一部分则在势场作用下分离并迁移到半导体表面。半导体表面的电子和空穴与吸附的有机物或无机物可发生氧化还原反应。一般认为,空穴同吸附在催化剂粒子表面的氢氧根或水发生作用生成氢氧自由基,羟基自由基是光催化反应体系的主要活性氧化物质。

羟基自由基氧化性很强,能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化。光生电子也能够与氧气发生作用生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性氧类,这些活性自由基能够参与氧化还原反应。光激发二氧化钛颗粒,催化产生活性氧的过程如图 3-23-1 所示。

溶胶—凝胶法是用金属有机物(如醇盐)或金属无机盐为原料,通过溶液中的还原析出或水解、聚合等化学反应,经溶胶→凝胶→干燥→热处理等过程制备纳米材料的方法。此法操作方便,处理时间短、无须极端条件和复杂设备,而且适用性强,不仅可以制备微粉,还可用于制备纤维、薄膜、多孔载体和复合材料,是目前获得合成纳米材料的可行性方

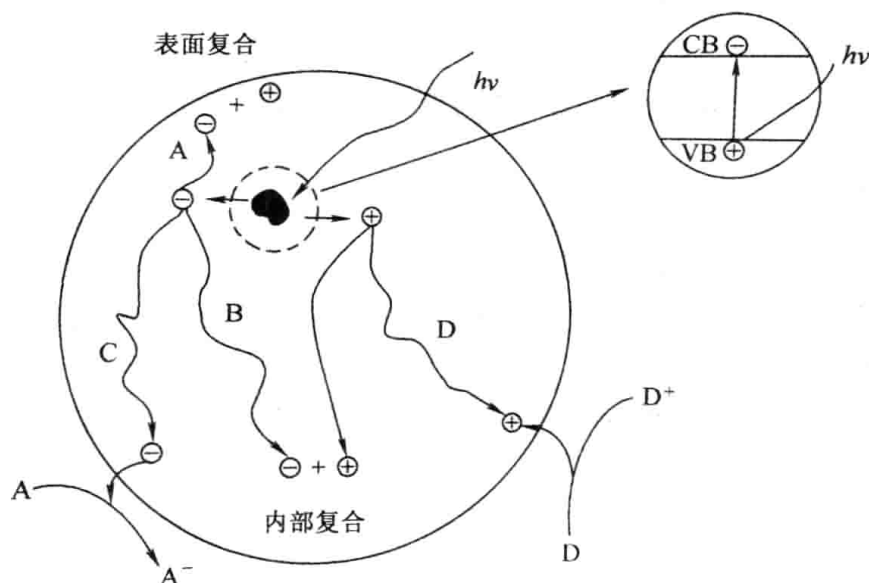


图 3-23-1 光催化反应机理示意图

法。

溶液中的反应过程包括金属有机物的水解及聚合反应

水解



失水聚合



失醇聚合



纳米 TiO_2 可以用钛醇盐 $Ti(OR)_4$ ($R = -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9$), 如钛酸丁酯或无机盐为原料, 利用其水解, 聚合凝胶化, 再将凝胶干燥、焙烧而得, 主要步骤是钛醇盐溶于溶剂中形成均相溶液, 以保证钛醇盐的水解反应在分子水平上均匀地进行。由于钛醇盐在水中的溶解度不大, 一般选用醇(乙醇、丙醇、丁醇等)作为溶剂。钛醇盐与水发生水解反应, 同时发生失水和失醇缩聚反应, 聚集成粒子并形成溶胶, 陈化后溶胶形成三维网络而形成凝胶, 干燥凝胶除去残余水分、有机基团和有机溶剂, 得到干凝胶。干凝胶研磨后燃烧, 除去化学吸附的羟基和烷基团及物理吸附的有机溶剂和水, 得到纳米 TiO_2 粉体。因为钛醇盐的水解活性很高, 所以须加抑制剂来减缓其水解速度, 一般常用的抑制剂有盐酸、氨水、硝酸等。溶胶—凝胶法以钛醇盐为原料, 避免了以无机盐为原料的阴离子污染问题, 而且钛醇盐易于通过蒸馏提纯, 所以制得的纳米 TiO_2 粉体纯度高, 能适用于如电子陶瓷等对粉料纯度要求高的应用领域。制备过程中可用以下方法控制超微粒子尺寸大小: ①扩散控制, 通过选择合适的反应物浓度、水解反应的 pH 值及水解温度等控制颗粒的成核速度和晶粒的生长速度; ②表面修饰, 通过调节 Ti^{4+} 与表面修饰剂浓度之比, 控制表面修饰剂分子与 OH^- 同 Ti^{4+} 之间的竞争反应速度, 使 Ti^{4+} 水解速度下降; ③加入热稳定剂, 改善溶胶的分散性有利于成核速度的降低。

纳米粒子的测试和表征目前常用的方法有: ①透射电镜 (TEM): 观察粒子的形貌、大

小;②热重(TG)、差热分析(DTA):测试表征颗粒表面吸附、脱附机理及晶型转变温度等;③X射线衍射仪(XRD):测试晶型及大小;④红外光谱(IR):测试粒子的中间体结构;⑤各种产品纯度分析;⑥BET方法:测定粒子的比表面积及进行粒度分析等。

三、仪器药品

仪器:自制光化学反应仪、电热恒温鼓风干燥箱、离心机、马弗炉、磁力搅拌器、紫外-可见分光光度计、透射电镜、红外光谱仪、X射线衍射仪、比表面积分析仪、粒度分析仪、移液管、烧杯(100 mL、500 mL)。

药品:钛酸丁酯、无水乙醇、冰醋酸(分析纯)、甲基橙(化学纯)、二次蒸馏水。

四、实验步骤

1. 具体操作步骤

(1)纳米二氧化钛的制备。溶胶—凝胶法制备纳米二氧化钛。取17 mL钛酸丁酯与40 mL无水乙醇于100 mL烧杯中配成溶液A,再依次量取40 mL无水乙醇、3 mL蒸馏水、10 mL冰醋酸于500 mL的烧杯中配成溶液B。在搅拌下将A逐滴加入B中,滴加完毕后持续搅拌30 min,即可制得二氧化钛凝胶。把凝胶置于120 ℃的烘箱中干燥1 d后取出,用研钵研细。然后将其盛于瓷坩埚内并放到马弗炉中,在400 ℃下煅烧2 h。煅烧后取出,研磨成微细粉末,即制得样品。

(2) 纳米材料的表征。

①X射线粉末衍射仪。取适量 TiO_2 放入样品池,选定X射线衍射仪的工作参数后进行衍射角扫描,记录衍射峰,同时在相同条件下作标准锐钛型和金红石型 TiO_2 样品的谱图,进行谱图对照。依据X射线衍射数据计算样品的 D 值。

②透射电镜。取适量 TiO_2 样品分散于乙醇溶液中进行超声振荡处理,再将样品分散液置于直径2 mm的铜网上,然后放入样品池中,在100 kV电压下扫描拍摄电镜照片。

③分别取适量 TiO_2 放入粒度分析仪、比表面积分析仪,测定其粒度分布及比表面积。

2. 甲基橙的光催化降解

(1)甲基橙标准曲线的绘制。配制 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液,然后逐级稀释至浓度分别为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用紫外—可见分光光度计测定甲基橙在464 nm处的吸光度,绘制浓度—吸光度关系图。

(2)光催化反应实验装置如图3-23-2所示。将0.25 g二氧化钛粉末加入到装有浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的500 mL甲基橙溶液的反应器中,保持恒温25 ℃,搅拌至染料在二氧化钛上达到吸附平衡。开启高压汞灯,光源稳定后插入染料溶液中,并在反应时间分别为10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min时取样10 mL,离心($3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)分离20 min,测定溶液中甲基橙溶液的浓度。

(3)依次改变温度(20 ℃, 30 ℃, 35 ℃),不同甲基橙溶液初始浓度($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),以及不同pH值(6, 8, 9)等条件后进行测定。

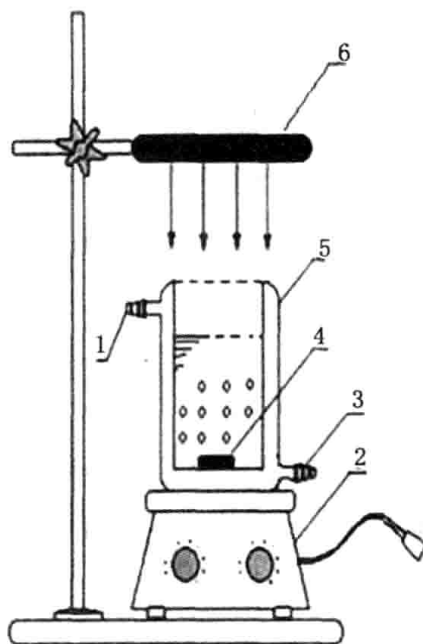


图 3-23-2 光催化反应装置示意图

1. 冷却水出口; 2. 磁力搅拌器; 3. 冷却水入口; 4. 搅拌子; 5. 反应器; 6. 光源

五、注意事项

(1) 用 X 射线衍射仪与紫外—可见分光光度计对二氧化钛光催化剂进行表征时注意选择合适的颗粒。

(2) 测定溶液吸光度时, 必须用滤纸轻轻擦干比色皿外部, 以保持比色皿暗箱内的干燥。

(3) 测定原始溶液和平衡溶液的吸光度时, 应把稀释后的溶液摇匀再测。

六、实验数据记录与处理

(1) 计算制备的 TiO_2 光催化剂的产率。

(2) 确定制备的 TiO_2 晶型, 计算其晶粒大小。

根据 XRD 衍射谱峰, 通过对比标准图谱, 可得知样品的晶形。当晶粒小于 200 nm 时, 使用半峰宽和积分宽处理 X 射线峰形, 可获得样品的相关晶面尺寸。利用仪器自带软件计算的半峰宽以及 Scherrer 公式计算纳米晶粒的平均粒径, 有

$$D[hkl] = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

式中: D ——平均晶粒尺寸, nm;

K ——晶粒的形状因子, 一般可取 0.89;

λ ——X 射线波长;

β ——垂直于 $[hkl]$ 晶面族方向的衍射峰的半高宽;

θ ——衍射角。

利用 XRD 谱图上锐钛矿 (101) 晶面特征峰和金红石 (110) 晶面特征峰的峰强度 I_A 和

I_B 面积,按照式(5)至式(7)计算样品中金红石(R)、板铁矿(B)和锐钛矿(A)的相对含量。

$$R = \frac{I_R}{k_A I_A + I_R + k_B I_B} \times 100\% \quad (5)$$

$$B = \frac{k_B I_B}{k_A I_A + I_R + k_B I_B} \times 100\% \quad (6)$$

$$A = 1 - R - B \quad (7)$$

式中的 I_R , I_A 和 I_B 分别为金红石(110)、锐钛矿(101)和板钛矿(121)晶面的衍射峰积分强度;常数 $k_A = 0.884$, $k_B = 2.721$ 。

(3)染料降解动力学分析。设甲基橙溶液的初始浓度为 C_0 ,初始吸光度值为 A_0 ,光催化降解后的吸光度值为 A_t ,由式(8)可求出光催化降解后甲基橙溶液的浓度 C_t ,即

$$\frac{A_t}{A_0} = \frac{C_t}{C_0} \quad (8)$$

甲基橙的降解率为

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (9)$$

通常二氧化钛光催化过程符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kK_R c}{1 + K_i c_i + K_R c} \quad (10)$$

式中: c ——反应物浓度;

c_i ——中间产物浓度;

K_i ——中间产物的平衡吸附常数;

K_R ——反应物的平衡吸附常数;

k ——光催化表面反应的速率常数。

当 $K_i c + K_R c \leq 1$ 时,有机物的光催化降解过程符合准一级动力学规律,即

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (11)$$

在本实验中,分析不同反应时间时的甲基橙浓度,并进行数据处理就能得到甲基橙的光催化降解动力学规律。

七、思考题

- (1) 纳米二氧化钛和普通二氧化钛在催化作用方面有什么不同?
- (2) 如何判断染料在二氧化钛上的吸附达到了平衡?
- (3) 光催化的原理是什么?
- (4) 溶胶—凝胶法的优点是什么? 二氧化钛的结构有什么特点? 为什么能成为催化剂?
- (5) 催化作用与哪些因素有关?

参考文献

- [1] 王亚珍, 彭荣, 徐志花. 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [2] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 岳可芬. 基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [4] 唐浩东, 吕德义, 周向东. 新编基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

实验二十四 金属腐蚀的电化学行为(综合实验)

一、实验目的

- (1) 测定 Fe 在 H_2SO_4 溶液中的阳极极化、阴极极化和钝化曲线。
- (2) 确定自腐蚀电势、自腐蚀电流和钝化电势、缓蚀效率等电化学参数。
- (3) 掌握恒电位法的测量方法。

二、实验原理

1. 金属腐蚀

金属表面受周围介质的化学及电化学反应而被破坏的现象称为金属腐蚀。在腐蚀电池存在时,处于阳极(电极电势较低)的金属,不断放出电子,转移到阴极上,是金属溶解即腐蚀。

Fe 在 H_2SO_4 溶液中,将不断被溶解,主要是由于形成了腐蚀电池。Fe- H_2SO_4 体系是一个二重电极,即在 Fe/ H^+ 界面上同时进行两个电极反应:



以上两个反应为共轭反应。正是由于反应(2)的存在,反应(1)才能不断进行,这就是 Fe 在 H_2SO_4 溶液中被腐蚀的原因所在。

在可逆电池的电动势和电池反应时,电极上几乎没有电流通过,每个电极或电池反应都是在无限接近平衡(即准静态)下进行的,因此电极反应是可逆的。当有电流通过电极时,电极的平衡被破坏,此时电极处于不可逆状态,随着电极上的电流密度的增加,电极反应不可逆程度也随之增大。

在有电流通过电极时,由于电极反应不可逆而使电极电势偏离平衡值的称为电极的极化。若电极为阳极,则电极电势将向正方向偏移,称为阳极极化;若电极为阴极,则电极电势将向负方向偏移,称为阴极极化。描述电流密度与电极电势之间关系的曲线称为极化曲线。

令 j_{Fe} 代表铁溶解的阳极电流密度, j_{H_2} 代表 H^+ 还原出 H_2 的阴极电流密度。在稳定状态下,总电流密度($j_{\text{总}}$)应为 0,即 $j_{\text{总}} = j_{\text{Fe}} + j_{\text{H}_2} = 0$, j_{Fe} 和 j_{H_2} 在数值上相等但符号相反。

$j_{\text{总}}$ 的大小反映 Fe 在 H_2SO_4 溶液中的溶解速度,而维持 j_{Fe} 和 j_{H_2} 相等时的电势称为 Fe- H_2SO_4 体系的自腐蚀电势 ε_{cor} 。

Fe 在 H_2SO_4 中的阳极极化曲线和阴极极化曲线如图 3-24-1 所示。阳极极化曲线是当对电极进行阳极极化(即加更正的电势)时,反应(2)受到抑制,而反应(1)速度加快,此时电化学反应以 Fe 的溶解为主。

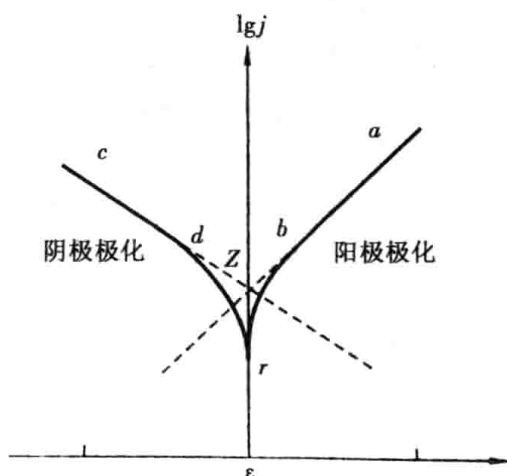


图 3-24-1 铁的极化曲线

根据所测定的对应的极化电势和极化电流,就可以得到 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系的阳极极化曲线(图 3-24-1 中的 rba)。阳极极化曲线符合塔菲尔(Tafel)半对数关系,即

$$\eta_{\text{Fe}} = a_{\text{Fe}} + b_{\text{Fe}} \lg j_{\text{Fe}} \quad (3)$$

式中: b_{Fe} ——直线的斜率。

对电极进行阴极极化时,即加更负的电势时,反应(1)受抑制,反应(2)为主要倾向,可得阴极极化曲线(图 3-24-1 中的 cdr),亦符合塔菲尔(Tafel)半对数关系,即

$$\eta_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_2} + b_{\text{H}_2} \lg j_{\text{Fe}} \quad (4)$$

在图 3-24-1 中,当把阳极极化曲线 abr 的直线部分 ab 和阴极极化曲线 cdr 的直线部分 cd 延长,相交于点 Z , Z 点纵坐标就是 $\lg j_{\text{cor}}$ (自腐蚀电流密度的对数), Z 点对应的横坐标表示自腐蚀电势 ε_{cor} 的大小。

用 ν 表示腐蚀速度, ν 的值可以由腐蚀电流密度根据下述公式换算得到。

$$\nu = \frac{3600 M_{\text{Fe}} j}{nF} \quad (5)$$

式中: ν ——腐蚀速度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$;

j ——自腐蚀电流密度, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;

M_{Fe} ——Fe 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

F ——法拉第常数, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

n ——金属的化合价。

当溶液中加入缓蚀剂后,上述腐蚀反应中的阴极反应或阳极反应或两者的速度会减缓,其减缓的程度即为缓蚀效率。

$$\text{缓蚀效率} = \frac{\text{加缓蚀剂前腐蚀速度} - \text{加缓蚀剂后腐蚀速度}}{\text{加缓蚀剂前腐蚀速度}} \times 100\% \quad (6)$$

2. 金属的钝化

如果阳极极化程度不大,阳极溶解速度随电势变正而逐渐增大,这是正常的阳极溶解。但在某些化学介质中,当阳极电势正到某一数值时,其溶解速度随着电势变正反而大幅度降低,这种现象称为金属的钝化。

金属的钝化现象在金属保护中是很重要的,而在作为电冶金和电镀的可溶性阳极时是要避免的。不论是需要还是要控制钝化现象,都必须首先确定阳极的钝化区,它通常是通过测定金属阳极极化曲线(即金属的钝化曲线)来确定。

当阳极极化进一步加强时,铁的阳极溶解进一步加快,极化电流迅速增大。当极化电势超过 j_{Fe} 时, j_{Fe} 很快下降到 d 点,如图 3-24-2 所示。此后虽然不断增加极化电势,但 j_{Fe} 一直维持在一个很小的数值范围,如图中 de 段所示。直到极化电势超过 1.5 V 时, j_{Fe} 才重新开始增加,如 ef 段所示。此时 Fe 电极上开始析出氧。从 a 点到 b 点的范围称为活化区, c 是临界钝化点,从 c 点到 d 点的范围称为钝化过渡区,从 d 点到 e 点的范围称为稳定钝化区,从 e 点到 f 点称为钝化区, ε_p 称为钝化电势, j_p 称为钝化电流。

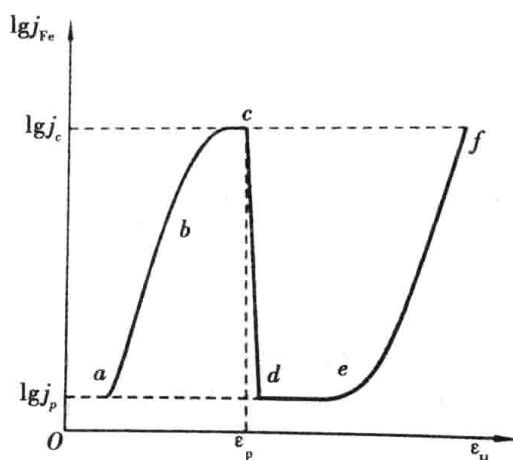


图 3-24-2 铁的钝化曲线

铁的钝化现象可作如下解释:图 3-24-2 中 ab 段是 Fe 的正常溶解曲线,此时铁处在活化状态。 bc 段出现极限电流是由于 Fe 的大量快速溶解。当进一步极化时, Fe^{2+} 离子和溶液中 SO_4^{2-} 形成 FeSO_4 沉淀层,阻滞了阳极反应。由于 H^+ 不易达到 FeSO_4 层内部,使 Fe 表面的 pH 值增加;在电势超过 0.6 V 时, Fe_2O_3 开始在 Fe 的表面生成,形成了致密的氧化膜,极大地阻滞了 Fe 的溶解,因而出现了钝化现象。由于 Fe_2O_3 在高电势范围内能够稳定存在,故铁能保持在钝化状态,直到电势超过 $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的平衡电势(+1.23 V)相当多时(+1.6 V)才开始产生氧气,电流重新增加。

对 Fe- H_2SO_4 体系进行阴极极化或阳极极化(在不出现钝化现象的情况下)既可以采用恒电流方法,也可以采用恒电势方法,所得到的结果一致。但对测定钝化曲线,必须采用恒电势方法。如采用恒电流方法,则只能得到图 3-24-2 中的 $abcd$ 部分,而无法获得完整的钝化曲线。

三、仪器药品

仪器:电化学分析仪(或恒电位仪)、研究电极(铁电极)、辅助电极(铂电极)、参比电极(饱和甘汞电极)、水磨砂纸、金相砂纸。

药品: H_2SO_4 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、HCl 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、乌洛托品(10%)、丙酮、乙醇。

四、实验步骤

1. 仪器装置及电极处理

实验装置如图 3-24-3 所示(也可直接用 CHI660A 电化学分析仪配套的电解池)。研究电极为纯铁棒,直径约 1 cm,长约 10 cm,留约 2 cm 暴露在外,其余部分涂上环氧树脂绝缘层(约 0.2 cm 厚),底部磨平,铁棒应露出成为圆盘电极,电极的结构如图 3-24-4 所示。测量时应将研究电极底部用砂纸打磨至镜面光亮度,依次用蒸馏水和丙酮清洗。

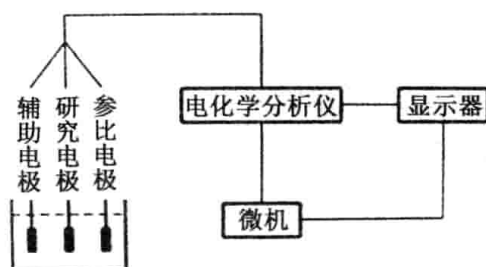


图 3-24-3 测定极化曲线装置图

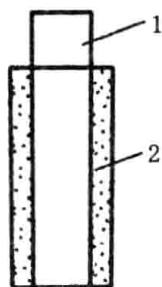


图 3-24-4 研究电极

1.铁棒;2.环氧树脂绝缘层

2. 线性扫描伏安法测量铁的极化曲线

电化学分析系统中选择线性扫描伏安法(Linear Sweep voltammetry),设置电位范围为 $-0.6 \sim +1.9 \text{ V}$,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描间隙(Interval)设为 0.002 V ,也设定相应的性能参数,可由仪器自动获得整个的极化曲线。所采用的扫描速率(即电势变化的速率)需要根据研究体系的性质所定。一般来讲,电极表面稳态的速率越慢,扫描速率就应越慢。

按顺序依次测定以下溶液的极化曲线。① H_2SO_4 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);② H_2SO_4 溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);③ HCl 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);④ HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)加入乌洛托品(10%),二者用量是 10:1 的关系。

五、注意事项

- (1)测量时应将研究电极底部用砂纸打磨至镜面光亮度,依次用蒸馏水和丙酮清洗。
- (2)所采用的扫描速率(即电势变化的速率)需要根据研究体系的性质来定。

六、实验数据记录与处理

(1) 绘制 Fe 在 HCl 及含缓蚀剂的 HCl 介质中的阳极极化曲线及阴极极化曲线, 求出 Fe 的自腐蚀电流密度、自腐蚀电位、腐蚀速度。

(2) 求出缓蚀剂对 Fe 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的缓蚀效率。

(3) 绘制 Fe 在不同 H_2SO_4 溶液中的钝化曲线, 求出钝化电流密度及钝化电位范围。

七、思考题

(1) 测定钝化曲线为什么不能采用恒压电流法?

(2) 分析 H_2SO_4 溶液对 Fe 钝化的影响?

(3) 平衡电极电位、自腐蚀电位有何不同?

参考文献

- [1] 安从俊. 物理化学实验[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2011.
- [2] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [3] 山东大学. 基础化学实验(Ⅲ) 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2003.

实验二十五 非常态下药物有效期的测定(综合实验)

一、目的要求

- (1) 了解药物水解反应的特征。
- (2) 掌握硫酸链霉素水解反应速度常数测定方法,并求出硫酸链霉素水溶液的有效期。

二、实验原理

1. 药物有效期

生活中的化学品,包括医药药品(medication, herb)、化妆品(maquillage, cosmetics)、鼠药(ratpoison)和杀虫剂[insecticide, pesticide, insectifuge, demeton, ethyl-para-nitro-phenyl (EPN), dimethoate]等,均可称之为药品。

所谓医药药品的有效期,是指在规定储存条件下,药品能保证其质量合格的期限。简单说来,是在规定的储存条件下,从药品成品之日起,药品有效成分减少至90%所经历的时间。其中,有效成分的减少主要原因是药品的降解。降解是一种化学过程(包括氧化、分解、水解等化学反应)。绝大多数化学反应随温度升高而反应速度加快,水分更是很多化学反应良好的介质,所以,如果药品储存条件不符合规定要求,如温度过高、湿度过大、光照强烈、不密封或防潮条件不佳等,均可加速药品的降解速度,也就是说,使药品的有效期限缩短。所以,要保证药品质量在有效期内稳定合格,不论是生产厂商、批发企业、零售药店还是患者家庭保存,或是在药品的流通运输过程中,都必须注意药品的环境条件。

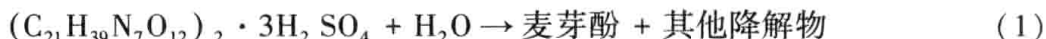
我国对药品有效期申报的指导原则是,采用 IVB 气候带($30^{\circ}\text{C}/75\%\text{RH}$, Relative Humidity, 相对湿度)为主要依据,实际操作中多采用 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, $60\%\text{RH}\pm 10\%\text{RH}$ 。根据该实验条件,进行药品的长期有效性实验。因此,所谓规定的储存条件,对于多数药品来说,是指在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, $60\%\text{RH}\pm 10\%\text{RH}$ 条件下进行储存。

通常,进行药物有效期测定需要在以上条件下进行长期的有效期考察,对于我们来说是不适用的。因此我们需要人为创造一种易于药物水解的环境,在实验时间内得到相关结果,并适当对环境因素(如 pH 值)对药物的影响进行考察。我们把这种有异于药品以上规定储存条件的环境称之为非常态,如本次实验我们为药物设计一种过碱性环境。

在本次实验中,我们所用的药品是硫酸链霉素,在其易水解的碱性条件下,适当增加环境温度以促进其水解,进而求出其非常态下的有效期,与规定的储存条件下的有效期进行对比,就可以清楚地知道储存条件的改变对药品有效期的影响究竟有多大。在规定的储存条件下,市售包装硫酸链霉素的有效期通常为 36 个月。

2. 硫酸链霉素的水解

链霉素是由放线菌属的灰色链丝菌产生的抗生素,硫酸链霉素分子中的三个碱性中心与硫酸形成的盐分子式为 $(C_{21}H_{39}N_7O_{12})_2 \cdot 3H_2SO_4$,它在临床上用于治疗各种结核病。硫酸链霉素水溶液在 pH 值为 4.0~4.5 时最为稳定,在过碱性条件下易水解失效,水解生成的是麦芽酚(α -甲基- β -羟基- γ -吡喃酮)及其他降解物,反应如下:



由于反应物之一的水可以视为无穷多量,因此该反应可视为一级反应,其服从以下反应的动力学方程:

$$\ln(c_0 - c_x) = -\frac{k}{t} + \ln c_0 \quad (2)$$

式中: c_0 ——硫酸链霉素水溶液的初始浓度;

c_x ——反应进行时在 t 时刻硫酸链霉素水解掉的浓度;

t ——时间,在反应过程中可以选用分钟作为单位;

k ——水解反应速率常数。

同时,由式(2)我们可以看出,若以 $\ln(c_0 - c_x)$ 对 t 作图应该得到一条直线,直线的截距代表 $\ln c_0$,并且由直线的斜率可求出反应速率常数 k 。

由式(1)可知,在碱性条件下硫酸链霉素的水解产物中含有麦芽酚,而麦芽酚在酸性条件下能够与三价铁离子生成稳定的紫红色螯合物。显而易见的是,随着反应的进行,反应液内的麦芽酚浓度将相应增加。若我们能够测定在不同反应时间点的麦芽酚浓度就可以相应地推断出反应进行的程度。我们用反应液中紫红色螯合物的颜色来分析麦芽酚的浓度,因此式(1)中所涉及的分解反应可以用比色分析方法测定反应进度。

由于硫酸链霉素水溶液的初始浓度 c_0 正比于全部水解后产生的麦芽酚的浓度,也就是正比于全部水解时测得的吸光度 E_∞ ,同时,在任意时刻 t ,硫酸链霉素水解掉的浓度 c_x 应与该时刻测得的吸光度 E_t 成正比。将如上关系带入到速率方程(2)中,可得如下关系:

$$\ln(E_\infty - E_t) = -\frac{k}{t} + \ln E_\infty \quad (3)$$

因此可以通过测定不同时刻 t 的吸光度 E_t ,就可以研究硫酸链霉素水溶液的水解反应规律。以 $\ln(E_\infty - E_t)$ 对 t 作图可以得到一条直线,由该直线的斜率可以求出反应的速率常数 k 。由前文所述,药物的有效期一般是指当药品有效成分分解掉 10% 时所经历的时间 $t_{0.9}$,因此我们可以通过如下方程求得 $t_{0.9}$:

$$t_{0.9} = \frac{\ln\left(\frac{100}{90}\right)}{k} = \frac{0.105}{k} \quad (4)$$

三、仪器药品

仪器:WFJ72 分光光度计 1 台、超级恒温槽 1 台、磨口锥形瓶 100mL 2 个、移液管 20mL 1 支、磨口锥形瓶 50mL 11 个、吸量管 5mL 3 支、量筒 50mL 1 个、吸量管 1mL 1 支、大烧杯 1 只、电热炉一个、秒表 1 只。

药品:0.4 %硫酸链霉素溶液、 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液、 $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁试剂(加硫酸)。

四、操作步骤

1. 40°C 时吸光度的测定

(1)调节超级恒温槽的温度为 40°C ,并准确记录温度稳定时超级恒温槽显示的温度。

(2)用50mL量筒量取浓度为0.4%的硫酸链霉素溶液置于100mL磨口锥形瓶中;之后将该锥形瓶置于超级恒温槽中恒温10min。

(3)用刻度吸量管吸取浓度为 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液0.5mL,迅速将吸取的氢氧化钠溶液加入步骤(2)中已经恒温的硫酸链霉素溶液中,当氢氧化钠加入大约一半时,按动秒表,开始记录时间 t_0 。

(4)取5个干燥的50mL磨口锥形瓶,依次对这5个锥形瓶分别编号为1~5,之后用移液管准确加入铁试剂(加硫酸)20mL。

(5)以步骤(3)中记录的时间 t_0 为起始时间,每隔10min左右(精确记录时间至秒)准确量取步骤(3)中配制好的反应液5mL,依次按照编号加入到步骤(4)中准备好的锥形瓶中。摇匀混合液,使其呈紫红色,放置5min后,在波长520nm下,使用WFJ72分光光度计测定吸光度 E_t , $t=1\sim 5$,反复测量多次。按照表3-25-1记录吸光度 E_t 。

(6)将步骤(3)中剩余的反应液放入沸水中水浴10min,然后放至超级恒温槽中恒温10min。准确吸取恒温至反应温度的反应液2.5mL置于干燥的50mL磨口锥形瓶中,另外加入2.5mL蒸馏水,加入铁试剂20mL,摇匀至紫红色,放置5min后测定吸光度 $E_{\frac{1}{2}\infty}$,并反复测量多次。将多次测得的 $E_{\frac{1}{2}\infty}$ 的平均值乘以2即为 E_{∞} 。

2. 50°C 时吸光度的测定

(1)调节超级恒温槽的温度为 50°C ,并准确记录温度稳定时超级恒温槽显示的温度。

(2)参照前述操作重复各步骤。由于温度升高,因此步骤(5)量取反应液的时间间隔由10min调整至5min。

五、实验注意事项

(1)注意实验安全,小心取用强酸、强碱等腐蚀性药品,小心在高温的超级恒温槽中取放实验仪器,小心从干燥箱中取用干燥的仪器,小心触电。

(2)50mL的磨口锥形瓶应提前充分干燥,干燥后预先放入铁试剂(含硫酸)。

(3)实验过程中,分光光度计波长应固定不变。

六、实验数据记录与处理

1. 实验记录

记录数据必须完整、准确、书写清楚,并列成表格。参考格式如下:

室温_____ 波长_____ 药品浓度_____

(1) 40°C 时实验的原始数据记录到表3-25-1中。

表 3-25-1 40℃时的实验数据

$E_t, t=1\sim 5$	1	2	3	4	5	$E_{\infty 1/2}$
时间 t	分 秒	分 秒	分 秒	分 秒	分 秒	---
温度 = /℃						
平均值						
$E_{\infty} - E_t$						---
$\ln(E_{\infty} - E_t)$						---

(2) 50℃时实验的原始数据记录到表 3-25-2 中。

表 3-25-2 50℃时的实验数据

$E_t, t=1\sim 5$	1	2	3	4	5	$E_{\infty 1/2}$
时间 t	分 秒	分 秒	分 秒	分 秒	分 秒	---
温度 = /℃						
平均值						
$E_{\infty} - E_t$						---
$\ln(E_{\infty} - E_t)$						---

2. 实验数据处理

数据处理的步骤应简明清楚,方法正确。同时自行合理设计表格填写数据。

(1) 根据原始数据表格(表 3-25-1、表 3-25-2)分别计算出相应温度下不同反应时间的平均吸光度;同时将时间统一单位,例如将“10 分 30 秒”表示为“10.50min”或者“630s”;根据 $E_{\infty 1/2}$ 计算出 E_{∞} 。

(2) 根据式(3),以 $\ln(E_{\infty} - E_t)$ 对 t 作图,分别求算两个温度下的反应速率常数 k_{40} 和 k_{50} 。

(3) 由反应速率常数 k_{40} 和 k_{50} ,根据阿伦尼乌斯公式推算该反应的活化能 E_a 。

(4) 根据反应活化能 E_a 以及 k_{40} 或者 k_{50} ,求算 25℃ 下的反应速率常数 k_{25} 。

(5) 根据式(4)及 k_{25} ,求算 25℃ 下的有效期。

七、思考题

(1) 实验过程中使用的 50mL 磨口瓶是否需要干燥,为什么? 100mL 的磨口瓶呢?

(2) 取样分析时,为何预先向 50mL 磨口瓶内加入铁试剂(含硫酸),后移入反应液,而不是相反?

(3) 对比我们实验条件下的药物有效期,并与其市售包装药品有效期对比,我们可以得到哪些结论?

参考文献

- [1]陈振江. 物理化学实验[M]. 9版. 北京:中国中医药出版社,2012.
- [2]崔黎丽. 物理化学实验指导(双语)(供药学类专业用)[M]. 2版. 北京:人民卫生出版社,2011

实验二十六 食品热值测定(设计实验)

一、设计实验目的要求

在已掌握手动式氧弹式量热计燃烧焓测定实验原理、操作技术的基础上,应用其原理和技术,进一步掌握“全自动氧弹式量热计”的使用,设计测定两种或几种同学通常所吃食品(可以是米饭、馒头、烧饼、面包、鸡蛋、鱼、红焖肉、巧克力、奶片、糖块、方便面、大米、红豆等)热值的实验方案。同学可在以上食品中任选一种植物性食品和一种动物性食品进行测定,并比较其热值。

二、设计实验指定仪器与药品

全自动氧弹式量热计(详见存放于实验室的说明书)、氧气瓶。

自选食品、自选其他辅助材料。

三、设计实验预备工作

(1)进一步熟悉燃烧焓测定实验的,原理和技术,认真阅读“全自动氧弹式量热计”说明书,熟悉仪器的使用方法。

(2)进一步熟悉相关的计算公式。(单位为什么是 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 而不是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?)

(3)设计测定所选食品热值的技术要点,如如何放置燃烧丝? 是否需要压片?

(4)写出预习报告方案(格式可参看验证性实验指导格式),指导教师批准后方可进行实验。

四、实验方案实施

按照指导教师批准的预习报告方案进行实验,实施中有问题及时找指导教师沟通解决。

五、数据记录与处理

(1)设计实验数据记录方法与验证性实验的要求相同,同学们也可以自己设计记录表格。

(2)按目的要求写出完整的实验报告。

(3)讨论实验结果,比较你所测的不同性质食品的热值,假设您一天所食用的食物量(以 g 计)都是你所测的食品,计算它能给你提供的热值,并与你一天所需热值比较。(按照我国的实际情况,一般大学生每日每人需要的食物总热值为 11700kJ 左右。)

(4)进一步估算你一天应食用多少植物性食品和多少动物性食品。(以 g 计)

参考文献

- [1] 邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,2010.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M].4 版. 北京:北京大学出版社,2003.
- [3] 其他资料(学生可以通过图书、期刊或互联网查找其他所需资料).

实验二十七 电池电动势温度系数及热力学函数测定(设计实验)

一、设计实验目的要求

(1)选择一种日常生活中常用的电池(电压 $<2\text{V}$),对所选电池进行如下实验方案设计、实验和计算。

(2)测出 25°C , 30°C , 35°C , 40°C , 45°C 下电池的电动势 E 。

(3)求出电池反应的温度系数。

(4)求出电池反应热力学函数 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 。

二、设计实验指定仪器与药品

超级恒温槽、电位差计(最大量程 2V)、标准电池,其他辅助材料自选,电池也可以自选等。

三、预备工作

(1)所选电池的构造及反应。

(2)电动势的定义及相关测量仪器的使用(仪器说明书可到实验室借阅和复印)。

(3)电动势 E 即电池电动势温度系数与化学热力学函数 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 的关系公式。

(4)技术路线的关键。

(5)写出设计方案(格式可参看验证性实验指导格式),实验前两周交指导教师,指导教师批准后方可进行实验。

四、数据记录与处理

(1)设计实验数据记录方法与验证性实验的要求相同,同学可以自己设计记录表格。

(2)按目的要求以论文格式撰写出完整的试验报告,并提交 A4 论文打印稿和论文电子文档各一份。

(3)准备好在全班设计实验交流会上进行交流答辩。

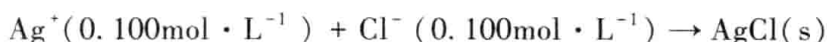
参考文献

- [1]邱金恒. 物理化学实验[M]. 北京:高等教育出版社, 2010.
- [2]北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京:北京大学出版社, 2003.
- [3]山东大学. 物理化学实验(III)[M]. 济南:山东大学出版社, 1999.
- [4]复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京:高等教育出版社, 2004.
- [5]安从俊. 物理化学实验[M]. 武汉:华中科技大学出版社, 2011.

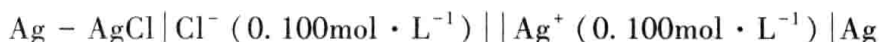
- [6] 陈六平, 邹世春. 现代化学实验与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
 [7] 刘寿长, 张建民, 徐顺. 物理化学实验与技术[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2004.
 [8] 其他资料(学生可以通过图书、期刊或互联网查找其他所需资料).

附录 参考实例

生成 AgCl 沉淀反应的例子, 反应方程式如下:



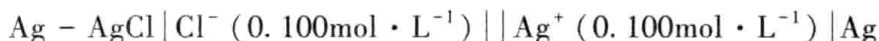
将此反应设计成如下可逆电池:



一、实验步骤

(1) 调节恒温槽的温度为 $25.0^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

(2) 配制电池: 现在一试管内加入 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液 15 mL, 插入银电极, 在另一试管中加入 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液约 15 mL, 再滴入 2~3 滴 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液, 使之生成 AgCl 饱和溶液(有浑浊出现), 插入银电极, 即配成 Ag-AgCl 电极, 并以饱和 KNO_3 盐桥连通两试管, 组成如下可逆电池:



(3) 将电池放入已调好的恒温槽中, 恒定 5 min 以上。为使电极溶液与水浴温度尽快一致, 可轻轻摇动大试管 2~3 次。

(4) 用电位差计测定电池的电动势。

(5) 恒温槽温度每升高 5°C , 恒定 5 min 以上, 依步骤(4)方法测量, 共测 5~6 个不同温度下的电动势的值。

二、数据处理

(1) 将相关实验数据记录在表 3-27-1 中。

表 3-27-1 测量不同温度下电池的电动势

温度/ $^\circ\text{C}$	电动势测量值/V			平均值/V
25				
30				
35				
40				
45				

(2) 以温度 T 为横坐标, 电动势 E 为纵坐标作图, 绘出图线后求出斜率, 再分别求出 298.15 K 下该电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 值及诸热力学函数的变化值。

(3) 将实验测得的 298.15 K 下的 $\Delta_r S_m$, $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 与手册上查到的 $\Delta_r S_m$, $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 值相比较, 求相对误差。

实验二十八 电导法测定难溶盐的溶度积常数(设计实验)

一、设计实验目的要求

- (1) 掌握电导法测定难溶盐溶度积常数的原理和方法。
- (2) 进一步掌握电导率仪的使用方法。
- (3) 选择一种或几种难溶盐,设计测定难溶盐溶度积常数的方案。
- (4) 求出 25℃, 35℃ 下难溶盐的溶度积常数。

二、设计实验指定仪器药品

超级恒温槽、DDS-307 型电导率仪、电导电极等;氯化银、硫酸银、硫酸钡等难溶盐;其他辅助材料自选。

三、预备工作

- (1) 了解所选难溶盐的性质与沉淀—溶解反应;
- (2) 熟悉难溶盐溶度积的定义、电导率测定原理及相关测量仪器的使用方法;
- (3) 掌握难溶盐溶度积常数与电导率、浓度等变量之间的关系式;
- (4) 明确技术路线的关键点;
- (5) 写出设计方案,提前两周交给指导教师,指导教师批准后方可进行实验。
- (6) 提前一周交设计方案,并请实验室准备药品。

四、数据记录与处理

- (1) 设计实验数据记录方法与验证性实验的要求相同,同学可以自己设计记录表格;
- (2) 按目的要求以论文格式撰写出完整的试验报告,并提交 A4 论文打印稿和论文电子文档各一份;
- (3) 准备好在全班设计实验交流会上进行交流答辩。

五、设计提示

难溶盐(如 BaSO_4 , PbSO_4 , AgCl 等)在水中的溶解度很小,用一般的分析方法很难精确测定其溶解度。但难溶盐在水中微量溶解的部分是完全解离的,因此,常用测定其饱和溶液电导率的方法来计算其溶度积。

难溶盐的溶解度很小,其饱和溶液可近似视为无限稀,饱和溶液的摩尔电导率 Λ_m 与其无限稀释溶液的摩尔电导率 Λ_m^∞ 近似相等。 Λ_m^∞ 可根据科尔劳施(Kohlrausch)离子独立

运动定律求得。在一定温度下,电解质溶液的摩尔电导率 Λ_m 、浓度 c 和电导率 κ 之间的关系为 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ 。难溶盐在水中的溶解度很小,其饱和溶液的电导率 κ 实际上是盐的电导率和溶剂水的电导率的加和。

参考文献

- [1] 天津大学. 物理化学[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2009.

实验二十九 有机污染水溶液在活性炭上的吸附研究(探究型实验)

一、探究的问题

每小组任选如下问题中一个,通过查阅资料和实验用实验结果回答问题。

- (1)粉末状活性炭一定比颗粒状活性炭吸附量大吗?
- (2)定温静置多长时间才能达到吸附平衡?
- (3)定温下震荡方式(或速度)如何影响吸附达到平衡的时间?
- (4)高温下的吸附量比低温下的吸附量低还是高?
- (5)溶液在任何浓度都符合朗格缪尔等温方程、弗里德里希等温吸附方程吗?

二、指定仪器与药品

SHZ-82A 恒温水浴振荡器 1 台、150 mL 带塞锥形瓶、漏斗、烧杯(干燥)各 6 个,50 mL 碱式滴定管 2 支,250 mL 锥形瓶 2 个,50 mL 移液管、25 mL 移液管、20 mL 吸量管、10 mL 吸量管、5 mL 吸量管各 2 支;活性炭(粉末状与颗粒状)、有机污染水溶液($0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液、有机苯溶液、有机硝基苯水溶液等)、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液、5%酚酞指示剂;其他辅助材料自选。

三、预备工作

- (1)熟悉所选物质(活性炭、有机物水溶液)的性质,尤其是吸附性质。
- (2)了解天平、恒温水浴振荡器及相关测量仪器的使用方法(仪器说明书可到实验室借阅和复印)。
- (3)掌握有关吸附量的朗格缪尔、费里德里希方程等计算公式;
- (4)掌握技术路线的关键点;
- (5)写出设计方案(格式可参验证性实验指导格式),实验前两周交给指导教师,指导教师批准后方可进行实验。
- (6)提前一周交设计方案,并请实验室准备药品。

四、数据记录与处理

- (1)设计实验数据记录方法与验证性实验的要求相同,同学可以自己设计记录表格。
- (2)按目的要求以论文格式撰写出完整的实验报告,并提交 A4 论文打印稿和论文电子文档各一份。
- (3)准备好在全班探究实验交流会上进行交流答辩。

参考文献

- [1]邱金恒.物理化学实验[M].北京:高等教育出版社,2010.
- [2]其他资料(学生通过物化实验图书、期刊或互联网查找其他所需资料).

实验三十 蔗糖水解动力学影响因素研究(探究型实验)

一、探究问题

每小组任选如下问题中一个,通过查阅资料和实验用实验结果回答问题。

- (1)改变催化剂盐酸与蔗糖浓度配比,实验结果会如何?
- (2)若以二、三、四、五、六个不同温度点实验来求活化能,结果会不同吗?哪个结果更合理?
- (3)用其他催化剂(如稀硝酸)可以吗?结果如何?
- (4)测定完全反应旋光度的温度不同、时间不同会有何结果?

二、指定仪器与药品

旋光仪 1 台,恒温槽 1 台,粗天平 1 台,温度计 1 支,水浴箱 1 个,50 mL 移液管 2 支,150 mL 烧杯 1 个,150 mL 锥形瓶 2 个,蔗糖(分析纯), $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液,稀硝酸,镜头纸若干;其他辅助材料自选。

三、预备工作

- (1)熟悉所选物质的性质。
- (2)了解相关测量仪器的使用方法(仪器说明书可到实验室借阅和复印)。
- (3)掌握技术路线的关键点;
- (4)写出设计方案(格式可参验证性实验指导格式),实验前两周交给指导教师,指导教师批准后方可进行实验。
- (5)提前一周交设计方案,并请实验室准备药品。

四、数据记录与处理

- (1)设计实验数据记录方法与验证性实验的要求相同,同学可以自己设计记录表格;
- (2)按目的要求以论文格式撰写出完整的实验报告,并提交 A4 论文打印稿和论文电子文档各一份;
- (3)准备好在全班探究实验交流会上进行交流答辩。

参考文献

- [1]邱金恒.物理化学实验[M].北京:高等教育出版社,2010.
- [2]其他资料(学生通过物化实验图书、期刊网或互联网查找其他所需资料).

第四部分

物理化学实验常用数据表

表 4-1 国际单位制(SI)的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克(公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

表 4-2 国际单位制的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	SI 单位
频率	赫[兹]	Hz	s^{-1}
力,重力	牛[顿]	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
压力,应力	帕[斯卡]	Pa	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
能[量],功,热量	焦[耳]	J	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
功率,辐射通量	瓦[特]	W	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
电荷[量]	库[仑]	C	$s \cdot A$
电压,电动势,电位(电势)	伏[特]	V	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
电容	法[拉]	F	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
电阻	欧[姆]	Ω	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
电导	西[门子]	S	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁通量	韦[伯]	Wb	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
磁通量密度、磁感应强度	特[斯拉]	T	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
电感	亨[利]	H	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
光通量	流[明]	lm	$cd \cdot sr$
[光]照度	勒[克斯]	lx	$m^{-2} \cdot cd \cdot sr$

表 4-3 一些物理化学常数

常 数	符 号	数 值	单 位
真空中的光速	c_0	$2.997\,924 \times 10^8$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
真空磁导率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$	$12.566\,37 \times 10^{-7}$	$\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$
真空电容率	$\varepsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1}$	$8.854\,187 \times 10^{-12}$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
基本电荷	e	$1.602\,177 \times 10^{-19}$	C
精细结构常数	$\alpha = \mu_0 c e^2 / 2h$	$7.297\,353 \times 10^{-3}$	
普朗克常数	h	$6.626\,075 \times 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$
阿伏伽德罗常数	L	$6.022\,136 \times 10^{23}$	mol^{-1}
电子的静止质量	m_e	$9.109\,389 \times 10^{-31}$	kg
质子的静止质量	m_p	$1.672\,623 \times 10^{-27}$	kg
中子的静止质量	m_n	$1.674\,928 \times 10^{-27}$	kg
法拉第常数	F	$9.648\,530 \times 10^4$	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
里德堡常数	R_∞	$1.097\,373 \times 10^7$	m^{-1}
玻尔半径	$\alpha_0 = \alpha / 4\pi R_\infty$	$5.291\,772 \times 10^{-11}$	m
玻尔磁子	$\mu_B = eh/2m_e$	$9.274\,015 \times 10^{-24}$	$\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$
核磁子	$\mu_N = eh/2m_p c$	$5.050\,786 \times 10^{-27}$	$\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$
摩尔气体常数	R	8.314 510	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
玻耳兹曼常数	$k = R/L$	$1.380\,658 \times 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

表 4-4 水在不同温度下的各种性质数据

温度/℃	蒸气压/kPa	密度 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	黏度 /($10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$)	$10^3 \gamma$ /($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	折光率
0	0.610 5	999.84	1.787 2	75.64	1.333 9
5	0.872 3	999.96	1.519 0	74.92	1.333 8
10	1.227 8	999.70	1.307 3	74.23	1.333 7
11	1.312 4	999.60	1.271 1	74.07	1.333 7
12	1.402 3	999.50	1.235 0	73.93	1.333 6
13	1.497 3	999.38	1.202 1	73.78	1.333 5
14	1.598 1	999.24	1.169 0	73.64	1.333 5
15	1.704 9	999.10	1.139 4	73.49	1.333 4
16	1.817 7	998.94	1.109 1	73.34	1.333 3
17	1.937 2	998.77	1.081 0	73.19	1.333 2
18	2.063 4	998.60	1.053 2	73.05	1.333 2
19	2.196 7	998.41	1.027 2	72.90	1.333 1
20	2.337 8	998.20	1.001 9	72.75	1.333 0
21	2.486 5	997.99	0.977 9	72.59	1.332 9
22	2.643 4	997.77	0.954 8	72.44	1.332 8
23	2.808 8	997.54	0.932 5	72.28	1.332 7
24	2.983 3	997.30	0.911 1	72.13	1.332 6
25	3.167 2	997.04	0.890 4	71.97	1.332 5
26	3.360 9	996.78	0.870 5	71.82	1.332 4
27	3.564 9	996.51	0.851 3	71.66	1.332 3
28	3.779 5	996.23	0.832 7	71.50	1.332 2
29	4.005 4	995.94	0.814 8	71.35	1.332 1
30	4.247 8	995.64	0.797 5	71.20	1.332 0
35	5.622 9	994.03	0.719 4	70.38	1.331 2
40	7.375 9	992.21	0.652 9	69.60	1.330 5
45	9.583 2	990.21	0.596 0	68.74	1.329 7
50	12.333	988.03	0.546 8	67.94	1.328 9

表 4-5 有机化合物的密度与温度的关系

表中所列有机化合物的密度可用下列方程计算：

$$\rho_t = \rho_0 + 10^{-3} \alpha t + 10^{-6} \beta t^2 + 10^{-9} \gamma t^3$$

式中： ρ_0 ——0℃时的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；

ρ_t —— t ℃时的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

化合物	ρ_0	α	β	γ	温度范围/℃
四氯化碳	1.632 55	-1.941 0	-0.690		0~40
氯仿	1.526 43	-1.856 3	-0.560	-8.84	-53~+55
乙醚	0.736 29	-1.113 8	-1.237		0~70
乙醇*	0.785 06	-0.859 1	-0.56	-5	10~40
醋酸	1.072 4	-1.122 9	0.005	-2.0	9~100
丙酮	0.812 48	-1.100	-0.858		0~50
乙酸乙酯	0.924 54	-1.168	-1.95	+20	0~40
环己烷	0.797 07	-0.887 9	-0.972	1.55	0~60

注：* 0.785 06 为 25℃时的密度，利用上述方程计算时，温度项应该用 $t-25$ 代入。

表 4-6 有机化合物的蒸气压

有机化合物的蒸气压 p 按下式计算：

$$\lg p = A - \frac{B}{C+t} + D$$

式中： A, B, C ——常数；

t ——温度，℃；

D ——压力单位的换算因子，其值为 2.124 9。

名称	分子式	适用温度范围/℃	A	B	C
四氯化碳	CCl_4		66.879 26	1 212.02	226.41
氯仿	CHCl_3	-30~150	6.903 28	1 163.03	227.4
甲醇	CH_4O	-14~65	7.897 50	1 474.08	229.13
1,2-二氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-31~99	7.025 30	1 271.3	222.9
醋酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0~36	7.803 07	1 651.2	225
		36~170	7.188 07	1 416.7	211
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	-2~100	8.321 09	1 718.10	237.52
丙醇	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-30~150	7.024 47	1 161.0	224
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	0~101	8.117 78	1 580.92	219.61
乙酸乙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-20~150	7.098 08	1 238.71	217.0
正丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	15~131	7.476 80	1 362.39	178.77
苯	C_6H_6	-20~150	6.906 61	1 211.03	220.79
环己烷	C_6H_{12}	20~81	4.841 30	1 201.53	222.65
甲苯	C_7H_8	-20~150	6.954 64	1 344.80	219.48
乙苯	C_8H_{10}	-20~150	6.957 19	1 424.25	213.20

表 4-7 不同电解质水溶液的摩尔电导率(25 °C)

$c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\Lambda_m/(10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1})$							
	$\frac{1}{2}\text{-CuSO}_4$	HCl	KCl	NaCl	NaOH	NaAc	$\frac{1}{2}\text{-ZnSO}_4$	AgNO ₃
0.1	50.55	391.13	128.90	106.69	—	72.76	52.61	109.09
0.05	59.02	398.89	133.30	111.01	—	76.88	61.17	115.18
0.02	72.16	407.04	138.27	115.70	—	81.20	74.20	121.35
0.01	83.08	411.80	141.20	118.45	237.9	83.72	84.87	124.70
0.005	94.02	415.59	143.48	120.59	240.7	85.68	95.44	127.14
0.001	115.20	421.15	146.88	123.68	244.6	88.5	114.47	130.45
0.0005	121.6	422.53	147.74	124.44	245.5	89.2	121.3	131.29
无限稀	133.6	425.95	149.79	126.39	247.7	91.0	132.7	133.29

表 4-8 电解质水溶液的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$ (25 °C)

$b/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\gamma_{\pm}$ 电解质	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0
HCl	0.965	0.928	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809
NaCl	0.966	0.929	0.904	0.823	0.778	0.682	0.658
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.650	0.605
KNO ₃	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720
NaOH			0.899	0.818	0.766	0.693	0.679
CaCl ₂	0.887	0.783	0.724	0.574	0.518	0.448	0.500
K ₂ SO ₄	0.89	0.78	0.71	0.52	0.43		
H ₂ SO ₄	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130
CdCl ₂	0.819	0.623	0.524	0.304	0.228	0.100	0.066
BaCl ₂	0.88	0.77	0.72	0.56	0.49	0.39	0.39
CuSO ₄	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.068	0.047
ZnSO ₄	0.734	0.477	0.387	0.202	0.148	0.063	0.043

表 4-9 常用参比电极的电极电势及温度系数

名 称	体 系	E/V	$(dE/dT)/mV \cdot K^{-1}$
氢电极	$Pt-H_2 H^+(a_{H^+} = 1)$	0.000 0	
饱和甘汞电极	$Hg-Hg_2Cl_2 \text{饱和 } KCl$	0.241 5	-0.761
标准甘汞电极	$Hg-Hg_2Cl_2 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$	0.280 0	-0.275
0.1 mol · L ⁻¹ 甘汞电极	$Hg-Hg_2Cl_2 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$	0.333 7	-0.875
银—氯化银电极	$Hg-HgCl 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$	0.290	-0.3
氧化汞电极	$Hg-HgO 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KOH$	0.165	
硫酸亚汞电极	$Hg-Hg_2SO_4 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} Hg_2SO_4$	0.675 8	
硫酸铜电极	$Cu \text{饱和 } CuSO_4$	0.316	0.7
硫酸锌电极	$Zn \text{硫酸锌}$	-0.761 8	

表 4-10 不同温度下液体的粘度

$t/^\circ C$	$10^3 \eta / (Pa \cdot s)$		
	苯	乙醇	氯仿
0	0.912	1.786	0.706
10	0.758	1.451	0.625
15	0.698	1.345	0.597
16	0.685	1.320	0.591
17	0.677	1.290	0.586
18	0.666	1.265	0.580
19	0.656	1.238	0.574
20	0.647	1.216	0.568
21	0.638	1.188	0.562
22	0.629	1.186	0.556
23	0.621	1.143	0.551
24	0.611	1.123	0.545
25	0.604	1.103	0.537
30	0.566	0.991	0.514
40	0.482	0.823	0.464
50	0.436	0.694	0.427

表 4-11 不同温度下液体的表面张力

 $10^3 \gamma / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

液体	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
水	75.64	72.75	69.58	66.18	62.61	58.85
乙醇	24.05	22.27	20.60	19.01	—	—
甲醇	24.5	22.6	20.9	—	—	15.7
四氯化碳	—	26.8	24.3	21.9	—	—
丙酮	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	—
甲苯	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
苯	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

表 4-12 有机化合物的折光率及温度系数

化 合 物	n_D^{15}	n_D^{20}	n_D^{25}	$10^5 \times dn/dt$
四氯化碳 (CCl_4)	1.463 1	1.460 3	1.459	-55
三溴甲烷 (CHBr_3)	1.448 6	1.4456		-59
二碘甲烷 (CH_2I_2)	1.7443			-64
甲醇 (CH_4O)	1.330 6	1.328 6	1.326	-40
乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	1.363 3	1.361 3	1.359	-40
丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	1.361 6	1.359 1	1.357	-49
正丁酸 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)		1.3980	1.396	
溴苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)	1.562 5	1.560 1	1.557	-48
氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	1.527 5	1.524 6		-58
苯 (C_6H_6)	1.504 4	1.501 1	1.498	-66
正丁酸乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$)		1.400		
甲苯 (C_7H_6)	1.499 9	1.496 9	1.494	-57
甲基环己烷 (C_7H_{14})	1.425 6	1.423 1	1.421	-47
2,2,4-三甲基戊烷 (C_8H_{18})		1.391 5	1.389	
二硫化碳 (CS_2)	1.631 9	1.628 0		-78

表 4-13 相关系数 r 临界值

$n-2$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$n-2$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$
1	0.996 92	0.999 877	17	0.455 5	0.575 1
2	0.950 00	0.990 00	18	0.443 8	0.561 4
3	0.878 3	0.958 73	19	0.432 9	0.548 7
4	0.811 4	0.917 20	20	0.422 7	0.536 8
5	0.754 5	0.874 5	25	0.380 9	0.486 9
6	0.706 7	0.834 3	30	0.349 4	0.448 7
7	0.666 4	0.797 7	35	0.324 6	0.418 2
8	0.631 9	0.764 6	40	0.304 4	0.403 2
9	0.602 1	0.734 8	45	0.287 5	0.372 1
10	0.576 0	0.707 9	50	0.273 2	0.354 1
11	0.552 9	0.683 5	60	0.250 0	0.324 8
12	0.532 4	0.661 4	70	0.231 9	0.301 7
13	0.513 9	0.641 1	80	0.217 2	0.283 0
14	0.497 3	0.622 6	90	0.205 0	0.267 3
15	0.482 1	0.605 5	100	0.194 6	0.254 0
16	0.468 3	0.589 7			

表 4-14 标准电极电势及其温度系数

电极反应	$\varphi^{\ominus}/V(25^{\circ}\text{C})$	$(d\varphi^{\ominus}/dT)/(mV \cdot K^{-1})$
$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7991	-1.000
$\text{AgCl} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	+0.2224	-0.658
$\text{AgI} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^{-}$	-0.151	-0.248
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0.373	-0.450
$\text{Cl}_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$	+1.3595	-1.260
$2\text{HClO}(\text{aq}) + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	-0.14
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	-1.263
$\text{HCrO}_4^{-} + 7\text{H}^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.2	—
$\text{Cu}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.521	-0.058
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337	+0.008
$\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.153	+0.073
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440	+0.052
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^{-}$	-0.877	-1.06
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771	+1.188
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-}$	-0.56	-0.96

续表 4-14

电极反应	$\varphi^\ominus/\text{V}(25^\circ\text{C})$	$(\text{d}\varphi^\ominus/\text{d}T)/(\text{mV} \cdot \text{K}^{-1})$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000	0
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{aq, sat})$	+0.0004	+0.033
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.792	—
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.2676	-0.317
$\text{HgS} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0.69	0.79
$\text{HgI}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0.038	+0.04
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	-0.534
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714	-0.722
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250	+0.06
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.682	-1.033
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229	-0.846
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.401	-1.680
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77	-0.658
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8281	-0.8342
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126	-0.451
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}(\text{red}) + 2\text{OH}^-$	+0.248	-1.194
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.685	-0.326
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	+0.141	-0.209
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{white})$	-0.136	-0.282
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15	—
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628	+0.091
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245	-1.002

表 4-15 不同温度下饱和甘汞电极(SCE)的电极电势

$t/^\circ\text{C}$	φ/V^*	$t/^\circ\text{C}$	φ/V^*	$t/^\circ\text{C}$	φ/V^*	$t/^\circ\text{C}$	φ/V^*
0	0.2568	25	0.2412	40	0.2307	60	0.2154
10	0.2507	30	0.2378	50	0.2233	70	0.2071
20	0.2444	—	—	—	—	—	—

注: * 指 25°C , 相对于标准氢电极(NHE)。表 4-16 甘汞电极的电极电势与温度(t)的关系

甘汞电极 *	φ/V
SCE	$0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t-25) - 1.75 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 9 \times 10^{-10}(t-25)^3$
NCE	$0.2801 - 2.75 \times 10^{-4}(t-25) - 2.50 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 4 \times 10^{-10}(t-25)^3$
$0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CE}$	$0.3337 - 8.75 \times 10^{-5}(t-25) - 3 \times 10^{-5}(t-25)^2$

注: * SCE 为饱和甘汞电极, NCE 为标准甘汞电极, $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{CE}$ 为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘汞电极, 均相对于标准氢电极(NHE)而言, 温度的单位为 $^\circ\text{C}$ 。

表 4-17 KCl 溶液的电导率 *

$t/^{\circ}\text{C}$	$c^{*} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
	1.000	0.1000	0.0200	0.0100
0	0.06541	0.00715	0.001521	0.000776
5	0.07414	0.00822	0.001752	0.000896
10	0.08319	0.00933	0.001994	0.001020
15	0.09252	0.01048	0.002243	0.001147
16	0.09441	0.01072	0.002294	0.001173
17	0.09631	0.01095	0.002345	0.001199
18	0.09822	0.01119	0.002397	0.001225
19	0.10014	0.01143	0.002449	0.001251
20	0.10207	0.01167	0.002553	0.001305
21	0.10400	0.01191	0.002553	0.001305
22	0.10594	0.01215	0.002606	0.001332
23	0.10789	0.01239	0.002659	0.001359
24	0.10984	0.01264	0.002712	0.001386
25	0.11180	0.01288	0.002765	0.001413
26	0.11377	0.01313	0.002819	0.001441
27	0.11574	0.01337	0.002873	0.001468
28	—	0.01362	0.002927	0.001496
29	—	0.01387	0.002981	0.001524
30	—	0.01412	0.003036	0.001552
35	—	0.01539	0.003312	—
36	—	0.01564	0.003368	—

注：* 指电导率的单位是 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；

* * 指称取 KCl 74.56g, 溶于 18℃ 水中, 稀释到 1L, 其浓度是 $1.000 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再稀释到其他浓度。

表 4-18 水溶液中离子的极限摩尔电导率

离子	$t/^{\circ}\text{C}$			
	0	18	25	50
H^{+}	225	315	349.8	464
K^{+}	40.7	63.9	73.5	114
Na^{+}	26.5	42.8	50.1	82
NH_4^{+}	40.2	63.9	73.5	114
Ag^{+}	33.1	53.5	61.9	101
$1/2\text{Ba}^{2+}$	34.0	54.6	63.6	104
$1/2\text{Ca}^{2+}$	31.2	50.7	59.8	96.2

续表 4-18

离子	$t/^{\circ}\text{C}$			
	0	18	25	50
OH^-	105	171	198.3	(284)
Cl^-	41.0	66.0	76.3	(116)
NO_3^-	40.0	62.3	71.5	(104)
CH_3COO^-	20.0	32.5	40.9	(67)
$1/2\text{SO}_4^{2-}$	41	68.4	80.0	(125)
$1/4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	58	95	110.5	(173)

注:极限摩尔电导率的单位是 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 4-19 乙醇水溶液的表面张力 γ

$W_{\text{乙醇}}/\%$	$\gamma/(10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1})^*$	$W_{\text{乙醇}}/\%$	$\gamma/(10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1})^{**}$
0.00	72.20	0.000	71.23
2.72	60.79	0.972	66.08
5.21	54.87	2.143	61.56
11.10	46.03	4.994	54.15
20.50	37.53	10.39	45.88
30.47	32.25	17.98	38.54
40.00	29.63	25.00	34.08
50.22	27.89	29.98	31.89
59.58	26.71	34.89	30.32
68.94	25.71	50.00	27.45
77.98	24.73	60.04	26.24
87.92	23.64	71.85	25.05
92.10	23.18	75.05	24.68
97.00	22.49	84.57	23.61
100	22.03	95.57	22.09
		100.00	21.41

注: * 指 25°C ; ** 指 30°C 。

表 4-20 一些强电解质的活度因子 (25°C)

电解质	$\gamma/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
AgNO_3	0.09	0.734	0.657	0.606	0.567	0.536	0.509	0.485	0.464	0.446	0.429
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		0.035	0.0225	0.0176	0.0153	0.0143	0.014	0.0142	0.0149	0.0159	0.0175
BaCl_2		0.500	0.444	0.419	0.405	0.397	0.391	0.391	0.391	0.392	0.395

续表 4-20

电解质	$\gamma/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$										
	0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
CaCl_2		0.518	0.472	0.455	0.448	0.448	0.453	0.460	0.470	0.484	0.500
CuCl_2		0.508	0.455	0.429	0.417	0.411	0.409	0.409	0.410	0.413	0.417
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		0.511	0.460	0.439	0.429	0.426	0.427	0.431	0.437	0.445	0.455
CuSO_4	0.40	0.150	0.104	0.0829	0.0704	0.062	0.0559	0.0512	0.0475	0.0446	0.0423
FeCl_2		0.5185	0.473	0.454	0.448	0.450	0.454	0.463	0.473	0.488	0.506
HCl		0.976	0.767	0.756	0.755	0.757	0.763	0.772	0.783	0.795	0.809
HClO_4		0.803	0.778	0.768	0.766	0.769	0.776	0.785	0.795	0.808	0.823
HNO_3		0.791	0.754	0.725	0.725	0.720	0.717	0.717	0.718	0.721	0.724
H_2SO_4		0.2655	0.209	0.1826	—	0.1557	—	0.1417	—	—	0.1316
KBr		0.772	0.722	0.693	0.673	0.657	0.646	0.636	0.629	0.622	0.617
KCl		0.770	0.718	0.688	0.666	0.649	0.637	0.626	0.618	0.610	0.604
KClO_3		0.749	0.681	0.635	0.599	0.568	0.541	0.518	—	—	—
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$		0.139	0.0993	0.0808	0.0693	0.0614	0.0556	0.0512	0.0479	0.0454	—
KH_2PO_4		0.731	0.653	0.602	0.561	0.529	0.501	0.477	0.456	0.438	0.421
KNO_3		0.739	0.663	0.614	0.576	0.545	0.519	0.496	0.476	0.459	0.443
KAc		0.796	0.766	0.754	0.750	0.751	0.754	0.759	0.766	0.774	0.783
KOH		0.798	0.760	0.742	0.734	0.732	0.733	0.736	0.742	0.749	0.756
MgSO_4		0.150	0.107	0.0874	0.0756	0.0675	0.0616	0.05771	0.0536	0.0508	0.0485
NH_4Cl		0.770	0.718	0.687	0.665	0.649	0.636	0.625	0.617	0.609	0.603
NH_4NO_3		0.740	0.667	0.636	0.606	0.582	0.562	0.545	0.530	0.516	0.504
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		0.439	0.356	0.311	0.280	0.257	0.240	0.226	0.214	0.205	0.196
NaCl	0.9032	0.778	0.735	0.710	0.693	0.681	0.673	0.667	0.662	0.659	0.657
NaClO_3		0.772	0.720	0.668	0.664	0.645	0.630	0.617	0.606	0.577	0.589
NaClO_4		0.775	0.729	0.701	0.683	0.668	0.656	0.648	0.641	0.635	0.629
NaH_2PO_4		0.744	0.675	0.629	0.593	0.563	0.539	0.517	0.499	0.483	0.468
NaNO_3		0.762	0.703	0.666	0.638	0.617	0.599	0.583	0.570	0.558	0.548
NaOAc		0.791	0.757	0.744	0.737	0.735	0.736	0.740	0.745	0.752	0.757
NaOH		0.766	0.727	0.708	0.697	0.690	0.685	0.681	0.679	0.678	0.678
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$		0.395	0.308	0.260	0.228	0.205	0.187	0.172	0.160	0.150	0.141
ZnCl_2		0.515	0.462	0.432	0.411	0.394	0.380	0.369	0.357	0.348	0.339
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$		0.531	0.489	0.474	0.469	0.473	0.480	0.489	0.501	0.518	0.535
ZnSO_4	0.387	0.150	0.140	0.0835	0.0714	0.0630	0.0569	0.0523	0.0487	0.0458	0.0435

表 4-21 作为吸附质分子的截面积

分子	$t/^{\circ}\text{C}$	分子截面积	
		σ/nm^2	$\sigma/\text{\AA}^2$
氩 Ar	-195, 183	0.138	13.8
氢 H_2	-183~-135	0.121	12.1
氮 N_2	-195	0.152	16.2
氧 O_2	-195, 183	0.136	13.6
正丁烷 C_4H_{10}	0	0.446	44.6
苯 C_6H_6	20	0.430	43.0

注: $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ 。

表 4-22 乙醇水溶液的混合体积与浓度的关系*

乙醇的质量分数/%	$V_{\text{混}}/\text{mL}$	乙醇的质量分数/%	$V_{\text{混}}/\text{mL}$
20	103.24	60	112.22
30	104.84	70	115.25
40	106.93	80	118.56
50	109.43		

注: * 指温度为 20°C , 混合物质量为 100g 。

表 4-23 不同温度下水的表面张力

$t/^{\circ}\text{C}$	$10^3\gamma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$10^3\gamma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$10^3\gamma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$10^3\gamma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
0	75.64	17	73.19	26	71.82	60	66.18
5	74.92	18	73.05	27	71.66	70	64.42
10	74.22	19	72.90	28	71.50	80	62.61
11	74.07	20	72.75	29	71.35	90	60.75
12	73.93	21	72.59	30	71.18	100	58.85
13	73.78	22	72.44	35	70.38	110	56.89
14	73.64	23	72.28	40	69.56	120	54.89
15	73.59	24	72.13	45	68.74	130	52.84
16	73.34	25	71.97	50	67.91		

表 4-24 水在 0~100℃ 的饱和蒸汽压

$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa
0	0.61129	26	3.3629	52	13.623	78	43.665
1	0.65716	27	3.5670	53	14.303	79	45.487
2	0.70605	28	3.7818	54	15.012	80	47.373
3	0.75813	29	4.0078	55	15.752	81	49.324
4	0.81359	30	4.2455	56	16.522	82	51.342
5	0.87260	31	4.4953	57	17.324	83	53.428
6	0.93537	32	4.7578	58	18.159	84	55.585
7	1.0021	33	5.0335	59	19.028	85	57.815
8	1.0730	34	5.3299	60	19.932	86	60.119
9	1.1482	35	5.6267	61	20.873	87	62.499
10	1.2281	36	5.9453	62	21.851	88	64.958
11	1.3129	37	6.2795	63	22.868	89	67.496
12	1.4027	38	6.6298	64	23.925	90	70.117
13	1.4979	39	6.9969	65	25.022	91	72.823
14	1.5988	40	7.3814	66	26.163	92	75.614
15	1.7056	41	7.7840	67	27.347	93	78.494
16	1.8185	42	8.2054	68	28.576	94	81.465
17	1.9380	43	8.6463	69	29.852	95	84.529
18	2.0644	44	9.1075	70	31.176	96	87.688
19	2.1978	45	9.5898	71	32.549	97	90.945
20	2.3388	46	10.094	72	33.972	98	94.301
21	2.4877	47	10.620	73	35.448	99	97.759
22	2.6447	48	11.171	74	36.978	100	101.32
23	2.8104	49	11.745	75	38.563		
24	2.9850	50	12.344	76	40.205		
25	3.1690	51	12.970	77	41.905		

表 4-25 某些溶剂的凝固点降低常数

溶剂	凝固点 $T_f/^\circ\text{C}$	降低常数 $K_f/^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
乙酸 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	16.66	3.90
四氯化碳 CCl_4	-22.95	29.8
1,4-二噁烷 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	11.8	4.63
1,4-二溴代苯 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	87.3	12.5
苯 C_6H_6	5.533	5.12
环己烷 C_6H_{12}	6.54	20.2
萘 C_{10}H_8	80.290	6.94
樟脑 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	178.75	37.7
水 H_2O	0.00	1.86

表 4-26 常压下共沸物的沸点和组成

共沸物		各组分的沸点/ $^\circ\text{C}$		共沸物的性质	
甲组分	乙组分	甲组分	乙组分	沸点/ $^\circ\text{C}$	组成 $W_{\text{甲}}/\%$
苯	乙醇	80.1	78.3	67.9	68.3
环己烷	乙醇	80.8	78.3	64.8	70.8
正己烷	乙醇	68.9	78.3	58.7	79.0
乙醇	乙酯乙醇	77.1	78.3	71.8	69.0
乙酸乙酯	环己烷	77.1	80.7	71.6	56.0
异丙烷	环己烷	82.4	80.7	69.4	32.0

参考文献

- [1] 复旦大学. 物理化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 北京大学化学学院. 物理化学实验[M]. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2007.
- [3] 韩喜江. 物理化学实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [4] 天津大学. 物理化学(上下册)[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [5] 刘寿长. 物理化学实验与技术[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2004.
- [6] 陈六平. 现代化学实验与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

```
{
  "filename": "MTM2OTYxNzZf54mp55CG5YyW5a2m5a6e6aqMLnppcA==",
  "filename_decoded": "13696176_\u7269\u7406\u5316\u5b66\u5b9e\u9a8c.zip",
  "filesize": 32154497,
  "md5": "30ae478031fee460737231c1c0600fd9",
  "header_md5": "bd91d0f61d57c8d9e459ba7ebfce3439",
  "sha1": "622db31abd1cea2832f2401b11dfb6dc59c7cc15",
  "sha256": "caa24002c70c197d74059f1b2b5225b0fcd472b7a8e28201ef0ab4b0aafd3cd5",
  "crc32": 1789690977,
  "zip_password": "",
  "uncompressed_size": 42186229,
  "pdg_dir_name": "",
  "pdg_main_pages_found": 233,
  "pdg_main_pages_max": 233,
  "total_pages": 241,
  "total_pixels": 1509642432,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```