

实验十七 积分溶解热的测定

实验目的

用量热法测定KNO₃的积分溶解热，掌握量热法的基本测量方法。

实验原理

物质溶解时常伴随有热效应发生，此热效应称为该物质的溶解热。

物质的溶解通常包括溶质晶格的破坏和溶质分子或离子的溶剂化。其中，晶格的破坏常为吸热过程，溶剂化常为放热过程。溶解热即为这两个过程的热量的总和，而最终是吸热或放热由这两个热量的相对大小所决定。

温度、压力以及溶质和溶剂的性质、用量，是影响溶解热的显著因素。根据物质在溶解过程中溶液浓度的变化，溶解热分为变浓溶解热和定浓溶解热。变浓溶解热又称积分溶解热，为等温定压条件下一摩尔物质溶于一定量的溶剂形成某浓度的溶液时，吸收或放出的热量。定浓溶解热又称微分溶解热，为等温定压条件下一摩尔物质溶于大量某浓度的溶液时，产生的热量。两者的单位都是J·mol⁻¹。但在溶解过程中，前者的溶液浓度持续变化，而后者只有微小的变化或视为不变。

积分溶解热可用量热法直接测得，微分溶解热可从积分溶解热间接求得。方法是，先求出在定量溶剂中加入不同溶质时的积分溶解热，然后以热效应为纵坐标，以溶质物质的量为横坐标绘成曲线，曲线上任一点的斜率即为该浓度时的微分溶解热。

量热法测定积分溶解热，通常在被认为是绝热的量热计中进行。首先标定该量热体系的热容量，然后通过精确测量物质溶解前后因吸热或放热引起量热体系温度的变化，来计算溶解过程的热效应，并据此计算物质在该溶液温度、浓度下的积分溶解热。

1. 量热系统热容量的标定

用一已知积分溶解热的标准物质，在量热计中进行溶解，测出溶解前后量热系统的温度变化值 $\Delta T_{\text{标}}$ ，则量热系统的热容为：

$$C = \frac{W_{\text{标}} \cdot \Delta H_{\text{标}}}{M_{\text{标}} \cdot \Delta T_{\text{标}}} \quad (17-1)$$

式中： $W_{\text{标}}$ 、 $M_{\text{标}}$ 分别为标准物质的质量（克）和摩尔质量； $\Delta H_{\text{标}}$ 为标准物质在某溶液温度及浓度下的积分溶解热，此值可从手册上查得； C 为量热系统包括量热计装置和溶液的总热容。

2. 积分溶解热的测定

将（17-1）式用于待测物质即得：

$$\Delta H_{\text{溶解}} = \frac{CM\Delta T}{W} \quad (17-2)$$

式中： W 、 M 分别为待测物质的质量（克）和摩尔质量； ΔT 为待测物质溶解前后量热系统的温度变化值； C 为已标定的量热系统的热容，这里假设了各种水溶液的热容都相同。

（17-1）及（17-2）式都忽略了热传导对 $\Delta T_{\text{标}}$ 及 ΔT 的影响。因此本实验要求量热系统与室温的温差应尽可能的小，量热计的绝热应良好，并要求搅拌缓慢、匀速，避免引入较大的搅拌热。

仪器、试剂和材料

溶解热测定装置（图 17-1）；数字式温度测量仪（1 台）；秒表；干燥器；量筒（500mL）；

称量瓶 (20mL) 2 个, KCl (分析纯); KNO₃ (分析纯)。

实验内容

1. 安装实验装置

如图 17-1 所示安装实验装置。1 为 500 毫升杜瓦瓶, 可用一只内盛保温物质的木箱作其支架 (图上未画出); 2 为短颈小玻璃漏斗, 外径约 2cm, 溶质由此加入, 不加溶质时则取去漏斗, 其孔用一橡皮塞塞严; 3 为水银温度计, 用以测量溶液的温度; 4 是一只玻璃或塑料的搅拌器, 要求有很好的化学稳定性和良好的绝热性; 5 为数字式温度测量仪的温度传感器, 用以测量量热系统的温度变化。整个装置要求洗净、干燥。

2. 测定量热系统的热容

本实验采用已知溶解热的 KCl 作为标准物质来标定量热系统的热容。不同温度下一摩尔 KCl 溶于 200 摩尔水中的积分溶解热数据可从有关手册中查到。

(1) 量热系统初始温度 $T_{\text{始}}$ 的测量: 用 500 毫升量筒准确量取 360 毫升蒸馏水, 加入杜瓦瓶中, 盖严杜瓦瓶瓶塞及加样孔的孔塞。用搅拌器缓慢、均匀地搅拌, 使蒸馏水与量热系统的温度达到平衡, 每分钟读取数字式温度测量仪上的温度一次, 读准至 0.001 度, 连续五分钟温度读数不变时可认为已达平衡, 此温度即为 $T_{\text{始}}$ 。

(2) 测量溶解终止时量热系统的 $T_{\text{终}}$: 打开加样孔的孔塞, 换上洗净干燥的短颈小玻璃漏斗, 把预先称好并置于干燥器中保存的约 7.50 ± 0.01 克分析纯 KCl, 经漏斗迅速、全部地倒入杜瓦瓶中。加完试样取下漏斗, 换上加样孔塞, 用搅拌器缓慢、均匀地搅拌。因 KCl 的溶解为吸热过程, 溶解时温度将下降, 每分钟读取温度一次, 直至连续五分钟内温度不变, 此即为 $T_{\text{终}}$ 。

倒出量热计中液体, 并洗净、晾干量热计装置待用。

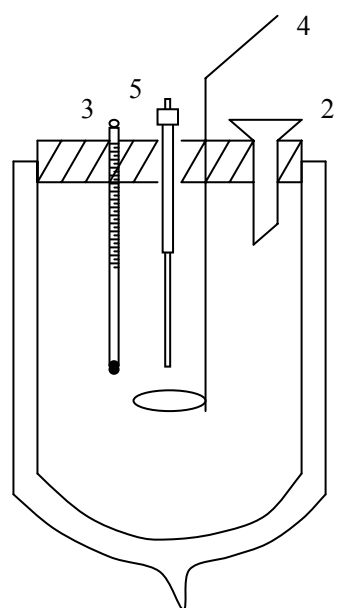


图 17-1 溶解热测量装置

1 杜瓦瓶 2 漏斗 3 温度计
4 搅拌器 5 温度传感器

3. KNO₃ 积分溶解热的测定

用 KNO₃ 代替 KCl 重复上述测定, 即重复操作步骤 2, 测出 $T_{\text{始}}$ 、 $T_{\text{终}}$ 。KNO₃ 的用量按 1mol KNO₃ : 400mol H₂O 计算, 其量约 5.1 克, 蒸馏水仍为 360 毫升。实验结束, 洗净、晾干量热装置。

实验数据和结果处理

1. 计算量热系统的热容

按下表记录并计算有关数据:

$T_{\text{始}}$	$T_{\text{终}}$	$\Delta T_{\text{标}} (\text{°C})$	$\Delta H (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	溶液温度 (°C)	$C (\text{kJ} \cdot \text{°C}^{-1})$

2. 计算硝酸钾的积分溶解热

按下表记录并计算有关数据:

$T_{\text{始}}$	$T_{\text{终}}$	ΔT (°C)	溶液温度 (°C)	$\Delta H_{\text{溶解}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

思考题

1. 试讨论蒸馏水与杜瓦瓶温度不平衡时对测量有何影响?
2. 试分析实验中影响温差 ΔT 的各种因素。
3. 有何理论根据能证实在溶液状态下可以利用溶解热数据求算其它化学反应热?
4. 实验有哪些可改进的地方?

实验讨论

本实验用标准物质(溶解热已知)来校正(测定)仪器的热容。事实上,本实验还可用电热补偿法来完成。即通入一定电能,使体系的 ΔT 等于样品溶解时的 ΔT ,显然,样品的溶解热可求。

参考文献

1. 黄子卿, 电解质溶液理论导论, 科学出版社, 1964
2. H.D 克罗克福特等著, 郝润蓉等译, 物理化学实验, 人民教育出版社, 1980

实验目的

明确液体饱和蒸气压的定义及气液两相平衡的概念,了解纯液体饱和蒸气压与温度的关系,即克劳修斯—克拉贝龙方程式的意义;用纯液体蒸气压测定装置测不同温度下乙醇的饱和蒸气压,并求其平均摩尔气化热和正常沸点。

实验原理

在一定温度下(距临界温度较远),纯液体与其气相达成平衡时的压力,称为该温度下液体的饱和蒸气压,饱和蒸气压与温度的关系可用克劳修斯—克拉贝龙方程式表示:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (18-1)$$

积分(3-1)式得

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (18-2)$$

式中, p 为液体在温度 $T(\text{K})$ 时的饱和蒸气压; $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为液体的平均摩尔气化焓。在一定的实验温度范围内, 其值可视为常数。 R 为气体常数, C 为积分常数。

通过实验测得各温度下的饱和蒸气压, 以 $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 得一直线, 其斜率 m 为

$$m = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \quad (18-3)$$

由 m 可求出 $\Delta_{\text{vap}} H_m$, 令 $P=1P^0$, 依(18-2)式可求得乙醇的正常沸点, 由于乙醇的蒸气压比较大, 实验采用控制一定温度, 直接测量饱和蒸气压的方法—静态法。

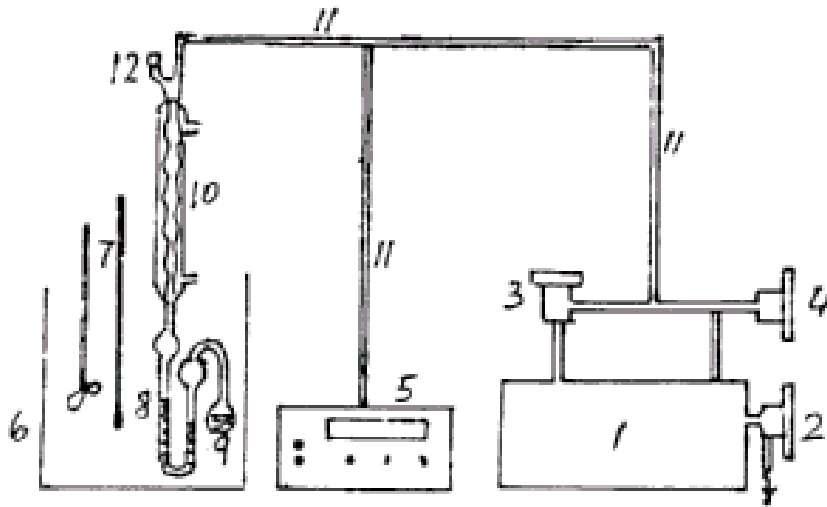
仪器、试剂和材料

纯液体饱和蒸气压测定装置一套(图 18-1); 气压计; 真空泵(1台); 无水乙醇(分析纯)或乙酸乙酯(分析纯)

实验内容

- 1、按图 18-1 安装实验装置, 所有接口处要密封, 防止漏气。
- 2、如图 18-1 所示, 注入适量无水乙醇于平衡管中。方法如下: 先直接注入少量无水乙醇于平衡管的 BC 段, 然后小心加热 A 球, 使 AB 段的空气排出, 随即迅速冷却 A 球(如用电吹风对 A 球吹冷风即可), BC 段的乙醇即被吸入 A 球内, 如此重复操作几次直到 A 球内有 2/3 体积乙醇为止, 并将平衡管与冷凝管连接好。接通冷却水, 通电 5 分钟, 开启搅拌器, 按压差计“采零”, 显示“-000.0”, 打开抽气阀 1 和连通阀 2, 关闭放空阀 3, 启动真空泵抽气至-730mmHg, 关闭抽气阀 1 和连通阀 2, 停泵, 若压差计末位数变化 ≤ 10 个字/分, 则系统气密性正常。
- 3、实验按升温方向做, 用导电表调控温度, 当水温达到设定温度时, 调节放空阀 3, 放入适量空气, 使平衡管内 BC 段两液面等高(有时用连通阀 2 调节液面), 记下

压差计读数 (mmHg)。继续升温, 分别按 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 重复上述操作。



1-不锈钢真空包; 2-抽气阀; 3-真空包抽气阀; 4-进气阀; 5-DP-A 数字压力表; 6-玻璃恒温水浴;
7-温度计; 8-等压计; 9-试样球; 10-冷凝管; 11-真空橡皮管; 12-加样口

图 18-1 蒸气压测定装置

实验数据和结果处理

1、计算饱和蒸气压, 用当天的大气压减去实验时压差计的读数, 即为乙醇的饱和蒸气压 p , 将数据处理结果列成下表。

室温:

大气压:

温度			压差计读数	乙醇的饱和蒸气压	
T(°C)	T(K)	1/T × 10 ³		p	lnp
35	308	3.25			
40	313	3.19			
45	318	3.14			
50	323	3.10			
55	328	3.05			
60	333	3.00			
65	338	2.96			

2、根据表中数据以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图, 应得一直线, 由直线的斜率计算乙醇的 $\Delta_{\text{vap}}H_m$, 并求其正常沸点。

思考题

- 1、说明饱和蒸气压、正常沸点和沸腾温度的含义, 本实验用什么方法测定乙醇的饱和蒸气压?
- 2、何时读取压差计的读数? 所获取的读数是否就是乙醇的饱和蒸气压?
- 3、实验过程中为什么要防止空气倒灌?

实验讨论

可最小二乘法原理，用线性回归方法通过计算机找出 $\ln p \sim 1/T$ 的回归方程，从而求出 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 和正常沸点。

参考文献

- 1、复旦大学等校编，物理化学实验，上册，P54-57，人民教育出版社（1979）。
- 2、J.M White, Physical Chemistry Laboratory Experiments, P195, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey(1975).
- 3、李德忠 王宏伟 陈泽宪等，液体饱和蒸气压测定实验的改进，大学化学，Vol.18 No.2(2003).

实验十九 双液系的气-液平衡 T-X 相图

实验目的

绘制在 p^0 下环己烷-乙醇双液系的气-液平衡 T-X 相图，了解相图和相律的基本概念，掌握测定双组份液体的沸点及正常沸点的方法，掌握用折光率确定二元液体组成的方法。

实验原理

1. 气-液相图

两种液态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压有关，而且还与两种液体的相对含量有关。根据相律：自由度 = 独立组分数 - 相数 + 2，以气-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来描述。通常，在恒压条件下，作出体系的沸点与组成的关系图，即为 T-X 相图。

在恒压下完全互溶双液系的沸点与组成有下列三种情况：

- (1) 溶液沸点介于两纯组分沸点之间，如苯与甲苯；
- (2) 溶液有最高恒沸点，如丙酮与氯仿；
- (3) 溶液有最低恒沸点，如苯与乙醇，环己烷与乙醇。

图 19-1 表示具有最低恒沸点体系的 T-X 相图。

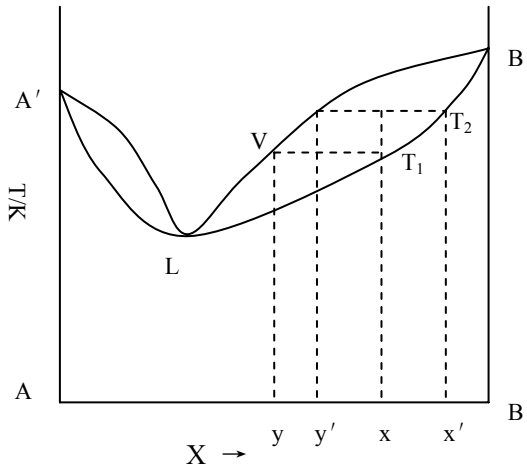


图 19-1 具有最低恒沸点体系的 T-X 相图

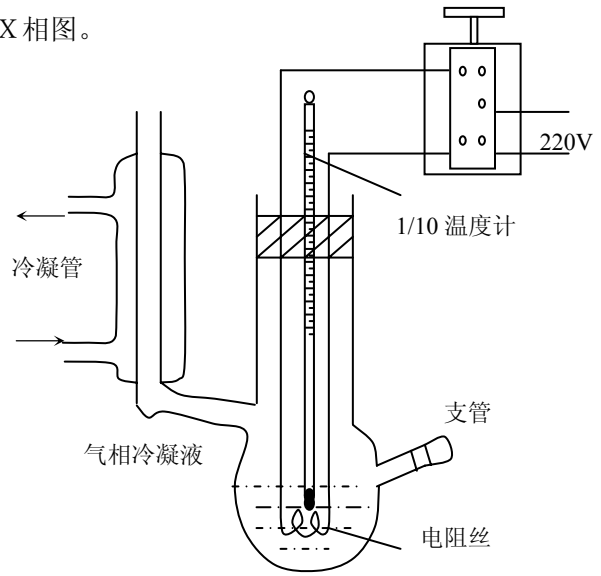


图 19-2 沸点测定仪

图 19-1 中 A'VB'代表气相线，A'LB'代表液相线。等温的水平线段和气液相线的交点表示在该温度时互成平衡的两相的组成。相图中的 L 点为恒沸点，该点组成的双液系在蒸馏时气相组成和液相组成完全一样，在整个蒸馏过程中沸点也恒定不变，对应于该点组成的溶液称为恒沸混合物。压力不同时，同一双液系的相图也不尽相同，所以恒沸点和恒沸混合物的组成与外压有关。

绘制沸点-组成图的简单原理如下：若溶液的组成为 x ，加热到 T_1 时开始沸腾，此时共存气相的组成为 y ，若气相量很少， x 、 y 二点即代表互成平衡的液、气二相成分，继续蒸馏，气相量逐渐增多，温度到达 T_2 ，平衡的液、气二相成分变为 x' 、 y' ，而二相的物质数量按杠杆原理分配。

根据相律，对二组分体系，当压力一定时，在气、液二相共存区域中，自由度为 1，若温度一定，则气、液二相成分也就确定，当总成分一定时，由杠杆原理可知，二相的相对量也一定。通常在实验中，利用回流的方法保持气、液二相的相对量一定，则体系的温度也恒定，待二相平衡后，分析气、液相的成分，就得到相图上该温度下的一对气、液二相平衡成分的坐标点。改变体系的总成分，依上述相同方法可找到另一对坐标点，这样测得一系列不同配比溶液的沸点及气、液两相的组成，就可绘制出气-液体系的 T-X 相图。压力不同时，双液系相图略有差异。

2. 沸点测定仪

各种沸点仪的具体结构虽各有特点，但其设计思想都集中于如何正确测定沸点、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 19-2。

这是一支带回流冷凝管的长颈圆底烧瓶，冷凝管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。

3. 组成分析

本实验选用的环己烷和乙醇，两者折光率相差颇大，而折光率测定又只需少量样品，所以，可用折光率—组成工作曲线来测得平衡体系的两相组成，折光率用 Abbe 折光仪测定。

仪器、试剂和材料

沸点测定仪；Abbe 折光仪；超级恒温槽；调节变压器；温度计（50-100℃；最小分度 0.1℃）；50mL 量筒；长滴管；洗耳球；10mL 移液管；5mL 移液管；竹镊子；丙酮棉球；擦镜纸；无水乙醇（分析纯）；环己烷（分析纯）。

实验内容

1. 工作曲线的绘制

- （1）配制环己烷摩尔分数为 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。计算所需环己烷和乙醇的质量，并用分析天平准确称取，为避免样品挥发带来的误差，称量应尽可能迅速，各个溶液的确切组成可按实际称样结果准确计算。
- （2）调节超级恒温水浴温度，使 Abbe 折光仪的温度计读数保持在某一定值，测量上述九个溶液以及乙醇和环己烷的折光率。
- （3）用较大的坐标纸绘制若干条不同的温度下的折光率—组成工作曲线。

2. 安装沸点仪

如图 19-2 所示，将干燥的沸点仪安装好。电热丝要靠近烧瓶底部的中心，温度计的水银球位置应在支管之下，但至少要高出于电热丝 2cm。

3. 取环己烷 40mL 置于沸点仪中，接通冷却水，加热（电压约 14 伏），使液体沸腾时能自

小玻璃管向外喷溢，且蒸气能在冷凝管中完全冷凝，蒸气的回流高度以冷凝管高度的1/3为合适。如此沸腾一段时间，直到温度计上的读数稳定为止（一般达到平衡需5-8min），记录温度计的读数。

切断电源，停止加热，用两只细长的干燥滴管，分别对气液相取样，然后立即在 Abbe 折光仪上测定其折光率。在这一测量前应详细了解 Abbe 折光仪的工作原理及操作。

4. 步骤3完成后，分别向沸点仪中加入无水乙醇 0.6, 0.7, 0.8, 1.5, 3.5, 6.5 和 10.0mL，重复上述步骤，即测定各溶液的沸点和平衡时气相与液相组成。
5. 上述实验结束后，将沸点仪中液体倒掉，然后用无水乙醇清洗沸点仪三次，再取 40.0mL 无水乙醇置于其中，测定其沸点，然后依次加入环己烷 3.0, 5.0, 6.0 和 10.0mL，分别测定其沸点及气液两相样品的折光率。

实验数据及结果处理

1. 将气相和液相样品的折光率从折光率—组成的工作曲线上查得相应组成。
2. 将由工作曲线查得的溶液组成及沸点列表，并绘制环己烷—乙醇的气液平衡相图，由图确定最低恒沸点及恒沸混合物的组成。

思考题

1. 在测定沸点时，溶液过热或出现分馏现象，将使绘制的相图图形发生什么变化？
2. 为什么工业上常生产 95%酒精？只用精馏含水酒精的方法是否可能获得无水酒精？
3. 沸点仪中的小球体积过大或过小，对测量有何影响？
4. 按所得相图，讨论此溶液蒸馏时的分离情况。

实验讨论

依实验结果，讨论影响双液系相图形状的各种因素。

参考文献

- 1 北京大学化学学院物理化学实验教学组编，物理化学实验（第4版），北京大学出版社，2002
- 2 傅献彩，沈文霞，姚天扬，物理化学（上）（第四版），高等教育出版社，1990
- 3 顾菡珍，叶于浦，相平衡和相图基础，北京：北京大学出版社，1991

实验二十 液体粘度的测定

实验目的

掌握用旋转粘度计测量液体粘度的方法。

实验原理

粘度 (η) 为粘滞系数 (或内摩擦系数) 的习用名称, 它由液体内部的粘滞力产生, 是液体内部阻碍其相对流动的一种特性, 它与液体的组成及温度有关, 所以粘度的测量必须在严格的恒温条件下进行。当液体受到外力作用产生流动时, 在流动着的液体层之间存在着切向的内部摩擦力。如果要使液体通过管子, 必须消耗一部分功来克服这种流动的阻力。在流速低的管子中的液体沿着与管壁平行的直线方向前进, 最靠近管壁的液体实际上是静止的。与管壁距离愈远, 流动的速度也愈大。流层之间的切向力 f 与两层间的接触面积 A 和速度差 ΔV 成正比, 而与两层间的距离 ΔX 成反比

$$F = \eta A \frac{\Delta V}{\Delta X} \quad (20-1)$$

其中 η 是比例系数, 称为液体的粘度系数, 简称粘度。粘度系数的单位在 c.g.s 制单位中用“泊”表示, 在国际单位制中用 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) 表示, $1 \text{ 泊} = 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

液体粘度的测量方法有: 毛细管法, 落球法, 转筒法。毛细管法可用于液体绝对粘度和相对粘度测量, 适合于测量高温熔体的粘度。落球法可用于 $10 \sim 10^4$ 泊的液体粘度的测量。转筒法也称旋转柱体法, 该法测量粘度的范围很广, 为 $10^{-1} \sim 10^8$ 泊。

化学实验室经常使用旋转粘度计测量液体的粘滞阻力与液体的绝对粘度, 广泛适用于测定油脂、油漆、食品、药物、胶粘剂等各种流体的粘度, 其结构原理如图 20-1 所示。粘度计工作时, 同步电机以稳定的速度旋转, 连接刻度圆盘, 再通过游丝和转轴带动转子旋转。如果转子未受到液体的阻力, 指针在刻度盘上指出的读数为“0”; 反之, 如果转子受到液体的粘滞阻力, 则游丝产生扭矩, 与粘滞阻力抗衡最后达到平衡, 这时与游丝连接的指针在刻度圆盘上指示一定的读数 (即游丝的扭转角)。将读数乘上特定的系数即得到液体的粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$), 即

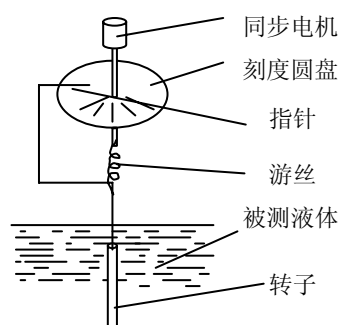


图 20-1 旋转粘度计

$$\eta = K \cdot \alpha \quad (20-2)$$

式中 η = 绝对粘度; K = 系数; α = 指针所指读数 (偏转角度)

由于温度 T 对液体粘度的影响特别大, 本实验中用恒温水浴对被测量体系进行恒温控制。

仪器、试剂和材料

NDJ-1A 型旋转粘度计 1 台, 恒温槽, 烧杯, 蒸馏水, 丙三醇 (A.R), 三乙醇胺 (A.R)。

实验内容

1、准备被测液体, 置于直径不小于 70mm 的烧杯或直筒形容器中, 准确地控制被测液体温度。

2、将保护架装在仪器中（向右旋入装上，向左旋出卸下）。

3、先大约估计被测液体的粘度范围，然后根据量程表选择适当的转子和转速。

4、当估计不出被测液体的大致粘度时，应假定为较高的粘度，试用由小到大的转子由慢到快的转速。原则是高粘度的液体选用小的转子，慢的转速，低粘度的液体选用大的转子和快的转速。

5、将选配好的转子旋入连接螺杆（向左旋入装上，向右旋出卸下）。旋转升降旋钮，使仪器缓慢地下降，转子逐渐浸入被测液体中，直至转子液面标志和液面相平为止，调整仪器水平。按下指针控制杆，开启电机开关，转动变速旋钮，使所需转速数向上，对准速度指示点，放松指针控制杆，使转子在液体中旋转，经过多次旋转（一般3~4分钟）待指针趋于稳定（或按规定时间进行读数）。按下指针控制杆（注意：不得用力过猛，转速慢时可不利用控制杆，直接读数）使读数固定下来，再关闭电机，使指针停在读数窗内，读取读数。当电机关停后如指针不处于读数窗内时，可继续按住指针控制杆，反复开启和关闭电机，经几次练习即能熟练掌握，使指针停于读数窗内，读取读数。

6、当指针所指的数值过高或过低时，要变换转子和转速，使读数约在30~90格之间为佳。

表 20-1 量程表

量程 mPa·s 转/分 转子	60	30	12	6
1	1	2	5	10
2	5	10	25	50
3	20	40	100	200
4	100	200	500	1000

实验数据及结果处理

测量实验时的室温，计算所测液体的粘度，与文献值比较并讨论。

思考题

- 1、影响旋转法测定粘度的因素有哪些？
- 2、如何选取适当的转子和转速？

实验讨论

温度对粘度的影响很大，因此同种液体在不同实验温度下粘度不同。

参考文献

- 1 叶大陆，物理化学实验，北京：冶金工业出版社，1986
- 2 罗澄源，物理化学实验，北京：高等教育出版社，1984

实验二十一 热分析及其应用

实验目的

用热分析法研究 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程，测定热分解反应的反应级数和活化能，掌握热重分析和差热分析法的基本原理和实验方法，了解 4.1 型示差精密热天平的主要构造和操作技术，初步掌握热重分析 (TG) 曲线谱图和差热分析 (DTA) 谱图的解析及应用。

实验原理

热分析法就是测量物质的物性参数对温度的依赖关系的一类有关技术的统称，是研究物质在加热（或冷却）过程中，所发生的物理的或化学的变化的一种较简便又直观的研究方法。热重分析和差热分析是热分析中两种主要的分析技术。

热重分析法是将试样在一定的加热（或冷却）速度下，同时对试样连续称重，记录重量随温度变化关系的一种实验技术。由实验所得的重量变化及化学反应的计量关系可以推测和论证产物的组成及热分解反应的机制，并可以计算热分解反应的动力学参数。

热重分析仪常称作热天平，其基本测量原理见图 21-1。

如果将已装有被测试样和参比试样（在实验温度范围内不发生化学的和物理的变化）的两个小坩埚分别放入位于天平右臂的试样容器的左、右孔内，然后在天平左臂的砝码盘中加减砝码使天平平衡。在升温过程中，若试样不发生重量变化，则该天平继续保持平衡；若由于试样在加热过程中热分解而出现重量变化，天平就会失去原有的平衡。此时，位于试样容器下方的差动变压器就会将失衡信号放大后送到测重系统，以使天平恢复平衡。平衡阻尼线圈内的电流变化量与试样的重量变化成正比。将电流信号的变化情况自动记录下来，就得到重量 W 随温度 T （或时间 t ）的变化曲线，即 TG 曲线（图 21-2）。

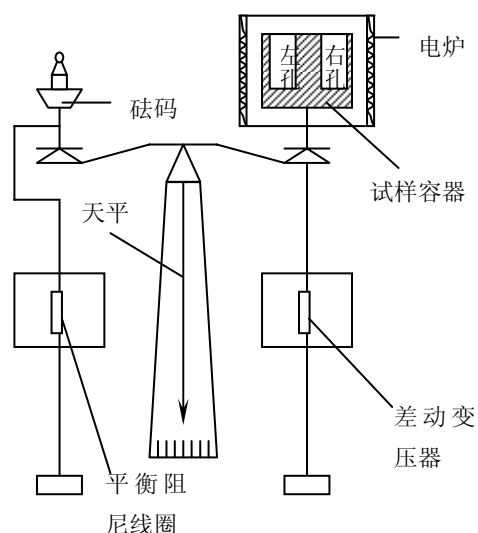


图 21-1 热天平测量原理图

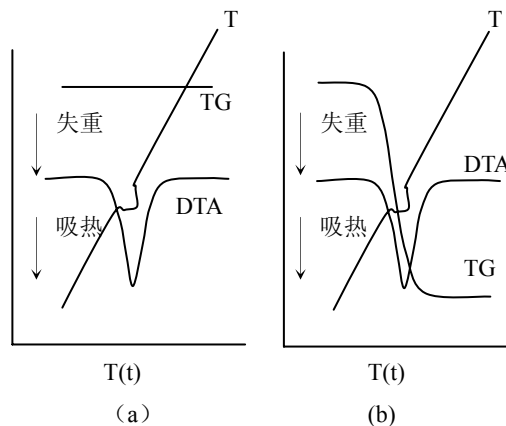
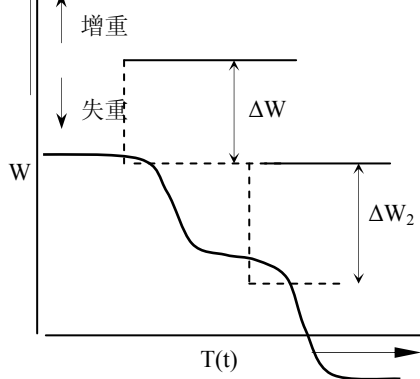


图 21-2 热重曲线

图 21-3 4.1 型示差精密热天平记录的热谱图

4.1 型示差精密热天平采用了热重分析与差热分析联用的技术，能同时进行热重分析和差热分析，同步记录下 T、TG、DTA 三条曲线，提供了对复杂的热过程进行综合分析的可能性。如图 21-3 (a) 的过程中有一吸热反应但无重量变化，判断是属于相变、多晶转变、组成之间化合产生新相等情况。图 21-3 (b) 的过程有一吸热反应伴随失重，这种情况可判断有无气体产物，或有无升华或蒸发等过程发生。

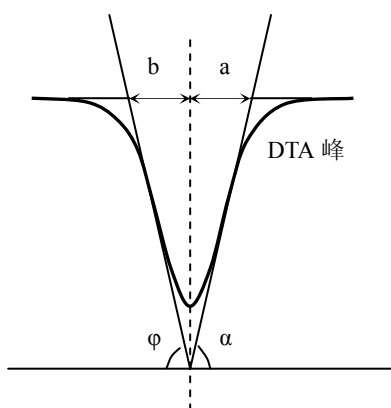


图 21-4 Kissinger “形状指数”法

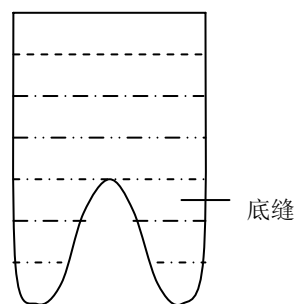


图 21-5 样品坩埚

热重分析和差热分析是研究均相尤其是多相反应动力学的重要方法，由 DTA、TG 曲线可以计算反应的动力学参数（反应级数、活化能）。

DTA 曲线峰的对称性与反应级数存在函数关系。反应级数减小，相应的 DTA 峰的对称性高。所以可用 DTA 峰的对称程度求反应级数。Kissinger 在 1957 年提出了“形状指数” S 的概念，定义 S 为差热峰两翼拐点的正切斜率的比值（见图 21-4）。对于一分解反应

$$S = \frac{\text{tg} \varphi}{\text{tg} \alpha} = \frac{a}{b} \quad (21-1)$$

反应级数 n 与 S 的关系如下：

$$S = 0.63n^2 \quad (21-2)$$

所以
$$n = 1.26S^{\frac{1}{2}} \quad (21-3)$$

常用 Coats-Redfern 法计算反应活化能 E_a ，基本原理如下：

对于反应 $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(s)}$

A 减少的速率方程为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (21-4)$$

式中： k -速率常数， n -反应级数， a - t 时刻物质 A 分解的质量分数，亦即 t 时刻因热分解而失去的重量与物质 A 全部分解时的总失重之比值。

$$\text{根据} \quad k = Ae^{-E_a/RT} \quad (21-5)$$

$$\text{加热速率} \quad v = \frac{dT}{dt} \quad (21-6)$$

对 (21-4)、(21-5)、(21-6) 式积分和数学变换，得：

$$n \neq 1 \text{ 时} \quad \lg \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \lg \frac{AR}{vE_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (21-7)$$

$$n = 1 \text{ 时} \quad \lg \left[-\frac{\lg(-1-\alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{AR}{vE_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (21-8)$$

将 $\lg \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线，斜率为 b ，则

$$E_a = -2.303 \times 4.18Rb \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (21-9)$$

Piloyan 等人利用 DTA 曲线计算反应活化能的方法更为简便。假设反应初级阶段的 DTA 的峰高 ΔT 与 A 物质的消耗速率 $\frac{d\alpha}{dt}$ 的关系为：

$$\frac{\Delta T}{S} = \frac{d\alpha}{dt} \quad (21-10)$$

式中： S 为峰面积。

将 (21-4)、(21-5) 式代入 (21-10) 式，两边取对数，再整理后得：

$$\ln \frac{\Delta T}{S} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (21-11)$$

式中： $\ln A$ 是常数，若 a 介于 0.05 与 0.8 之间，则上式中 $n \ln(1-a)$ 可忽略，近似为：

$$\ln \frac{\Delta T}{S} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (21-12)$$

这样，DTA 谱图上得到各温度对应的峰高值 ΔT ，然后作 $\ln \frac{\Delta T}{S} \sim \frac{1}{T}$ 图，从直线斜率可以算出反应活化能。

仪器、试剂和材料

PCT-1A 型示差精密热天平或 WCT-1 型热分析仪 1 套。可以同时记录 T、DTA、TG 三条曲线，并配套扩散泵等真空及充气设备。

CaC₂O₄ · H₂O (分析纯)；Al₂O₃ (分析纯)；CuSO₄ · 5H₂O (分析纯)

实验内容

以 PCT-1A 型热天平为例

- 1、先了解天平结构，预热天平。
- 2、接通冷却水（不要开得太大）。

3、称取试样 10mg 左右。

4、抬起炉体，将试样连同坩埚放入热电偶板上，左边放空坩埚（ Al_2O_3 ）参比池，右边或靠前放置样品坩埚，放下炉体（注意操作时动作要轻而稳）。

5、TG 量程选 10mg 按钮，指示灯亮，调电加码，使指针指零。

6、DTA 量程选 $100\mu\text{V}$ （笔头在中间， $\pm 100\mu\text{V}$ ），按“零键”使指示灯灭。

7、升温速率选 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，按升温键，偏差表指针应指向左或零后，再按加热键。注意：偏差表指针向右偏转时不要按加热键，此时，可按“功能”中的“零键”，稍等一会儿，一般不会出现偏差表指向右边的情况。

8、调记录笔，将 1 号红色温度笔开关断开（向前扳向“Zero”，旋转调零（position）旋钮，使 1 号笔处于最右端线上，然后再打开“Zero”，即将开关推向“MEAS”。

9、分别调“position”，使 2 号差热笔处于中间（第五条线），使 3 号热重笔在最左边。选走纸速率 $20\text{cm}/\text{h}$ 。调好后同时放下三只笔，实验开始。

10、实验结束时抬起三只笔（使用“pen up”），再次按“加热键”使加热键停止（灯灭）。冷却后关水断电。

实验数据和结果处理

1、对实验测得的 DTA、TG 曲线，进行分析、判断，从而确立各步热分解反应方程式，并根据反应方程式计算理论失重与实际失重之间的偏差。

2、由差热峰的形状指数计算各级反应的反应级数，用 Coats-Redfern 法由 TG 曲线计算各级反应的活化能 E_a 。

思考题

1、在空气和氮气气氛中， $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解的 DTA 曲线是否一样？

2、讨论影响 TG 和 DTA 曲线的主要因素。通过实验，你有哪些具体体会？

实验讨论

1、由于 DTA、TG 曲线受实验条件影响很大，故每次实验条件要尽可能相同，包括升温速率、样品重量、装样松紧、样品颗粒度等等。特别应该指出的是，对于一般热分解反应，装样紧一些有利于热传导，使峰形及相变温度接近实验情况，但对有气体产物的反应，装样太紧会影响气体的扩散，从而影响峰形。所以在做 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解时，样品要填满底缝（见图 21-5），但不要压得太实，一般装一勺样品，坩埚在桌面上敲 2~3 下即可。

2、在实验中，装样的小坩埚是放在热天平的试样容器中（见图 21-1），当温度升至某一温度再冷却后取小坩埚时，往往取不出来，这是由于沾在小坩埚外壁上的残物与试样容器烧结在一起的原因。因此，用力不当，就会把小坩埚连同试样容器一起从热电偶中拔出。这样整个仪器就要重新拆装，而且很可能造成仪器不稳定，所以切忌用力过大！应先用镊子使小坩埚能左右转动后再往外取出小坩埚。

3、热天平程序升温操作必须严格按照实验室准备的操作规程按步进行。在整个升温过程中，一定要密切注意温控单元面板上的“调上偏差”为“零”。

4、影响 TG 曲线的主要因素基本上包括以下几个方面：

实验条件如升温速率、气氛、走纸速度等等；试样的影响如试样质量、粒度等等；其它因素如浮力、试样盘、挥发物冷凝等等。

(1) 升温速率的影响

升温速率对热重曲线影响比较大。升温速率越大，热滞后现象越严重，往往导致所测得的试样的分解温度偏高，一般情况下升温速率以 $0.5-6\text{K}/\text{min}$ 为宜。

另外, 如果升温速率太快, 还会引起相邻反应之间的相互重叠, 所以升温速率慢些, 有利于中间产物的检出。

(2) 试样周围气氛的影响

气氛对热重曲线的影响与反应类型、分解产物的性质和所通气体的类型有关。有的试样在升温过程中会与气氛中的氧发生氧化反应而在热重曲线上表现出增重或失重。如果所通气氛的组成与试样热分解的气体产物组成一致, 则会明显影响分解温度, 例如在 CO_2 气氛中进行 CaCO_3 的热分解温度为 900°C , 而在 N_2 气氛中 CaCO_3 的热分解温度降到 400°C 。

(3) 样品重量和粒度的影响

样品重量从三个方面影响 TG 曲线:

- ① 样品的吸热或放热会使样品偏离原定的线性程序升温, 从而改变 TG 曲线的位置。
- ② 热分解的气体产物的扩散速率直接与样品量和样品层厚度有关。
- ③ 样品内的温度梯度随着样品量的增大而增大。所以样品量少时, 易分辨出中间产物。

样品的颗粒度不同, 对气体产物扩散的影响也不同, 因而可改变热分解反应速率。样品颗粒度越小, 达到温度平衡越快。

因此, 在热分析仪灵敏度允许的情况下, 应尽量少取样品, 并事先研成细粉末。

(4) 空气浮力的影响

由于温度的升高, 处在炉膛内的试样容器所受到的浮力也会改变 (见图 21-6), 在热重曲线上表现出增重。因此在精细测量时, 应先做空白试验, 以扣除浮力的影响。

(5) 其它影响

还有很多因素应在实验过程中加以注意, 例如膛的上口不应有缝隙, 否则炉内产生对流从而影响重量, 另外分解产生的气相产物不应在样品上冷凝等等。

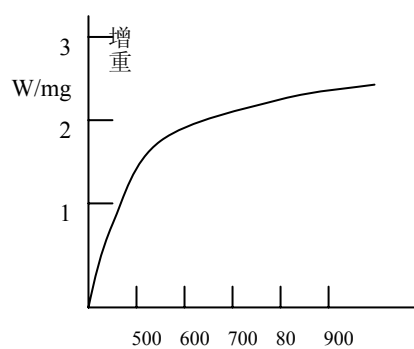


图 21-6 空气浮力对失重的影响

响

5、参考数据^[3]

草酸钙热分解方程	E_a ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	N
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	92.1	1.0
$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$	309	0.7
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	163	0.4

参考文献

- 1 Homer E.Kissinger, Anal. Chem., 29(11), 1702,(1957)
- 2 A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4th ed. Clarendon Press, Oxford, P557, (1975)
- 3 李余增, 热分析, 清华大学出版社, 1987

实验二十二 DTA 法绘制二组分相图

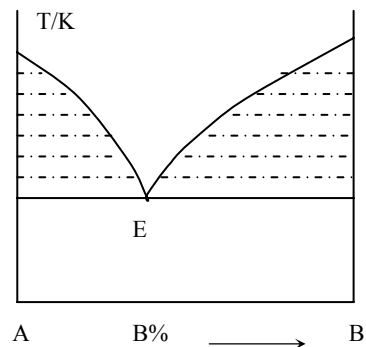
实验目的

应用 DTA 法绘制二组分体系相图，掌握差热分析仪的基本原理和使用。

实验原理

图 22-1 是一种简单的低共熔混合物的二组分体系相图，阴影区域以上是单相的液相区，阴影区域以下是单相的固相区。阴影区域内分别为液固两相共存。 T_E 是A、B两者混合物在一定压力下的固相析出的最低温度，称最低共熔温度。

绘制相图的实验方法有很多。实验室常用热分析法，即把体系从高温逐渐冷却，作温度对时间的变化曲线，亦称步冷曲线法。此方法样品用量大，且对金属易挥发体系的测定十分困难。目前实验所用的简单体系为 Cd-Bi, Bi-Sn, Pb-Zn 等，它们挥发的蒸气对人体健康有危害性，故本实验改用热分析法中的另一种——差热分析 (DTA) 法或差示扫描 (DSC) 法，即在程序控制一定的升温速率下，测量样品与参比物 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 之间的



温度差与温度之间的关系的一种技术。DTA 曲线是描述样品与参比物之间温差 (ΔT) 随温度或时间变化的关系。这种方法样品用量少，操作简便易行，并且具有较高的

简单低共熔混合物的二元相图

精确度等一系列优点，若配备适当的实验装置，测试还可以在高温（或低温）高压下进行。纯样品在受热熔化时要释放或吸收热量，在差热分析仪的记录仪上就出现一特征放热峰或吸收峰，并有一对应的相变温度，若在一组分中加入另一组分，其混合物熔化温度下降，并随着样品组分的变化，放热峰或吸收峰的温度也随之相应变化，如图 22-2 所示。若以各组分对相应组分的熔化温度作图可得二元体系共熔混合物相图。本实验采用了二种不同体系，一种是萘-苯甲酸固液简单低共熔混合物二元相图，另一种是二苯甲酮-二苯胺二元体系固液平衡相图。

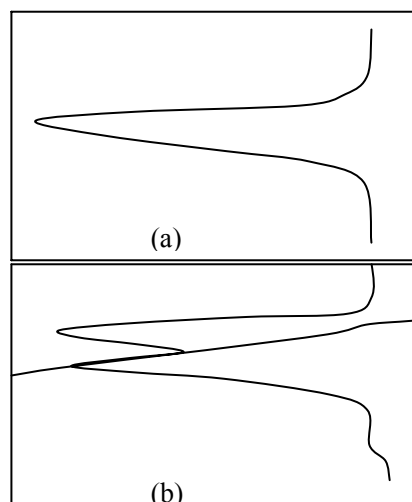


图 22-2 差热峰

(a) 苯甲酸 (b) 萘

图 22-3 差热峰

(a) 二苯胺 (b) $x(\text{二苯甲酮})=0.900$

仪器、试剂和材料

差热分析仪；3066 记录仪

萘（分析纯）；苯甲酸（分析纯）；二苯甲酮（分析纯）；二苯胺（分析纯）。

实验内容

1、萘-苯甲酸体系

- (1) 将纯萘和纯苯甲酸分别放入两个干燥器中分别干燥 24 小时。
- (2) 配制不同百分浓度含量的萘、苯甲酸混合物各 1g，混合后充分混匀，装入磨口称量瓶中。
- (3) 称取约 25mg 等量的萘和苯甲酸混合物以及标准物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，分别放入差热分析仪样品池和参比池中，加上盖子。
- (4) 按差热分析仪或差示扫描仪说明书进行测试操作。
- (5) 测试条件为：升温速率 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，走纸速度为 $120\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。
- (6) 在上述条件下分别测定纯萘，纯苯甲酸的 DTA 图或 DSC 图。

2、二苯甲酮-二苯胺体系

- (1) 将市售分析纯的二苯甲酮和二苯胺重结晶一次。
- (2) 配制不同摩尔浓度的二苯甲酮、二苯胺混合物。
- (3) 称取一定量的混合物、基准物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，分别放入差热分析仪的样品池和参比池中，按差热分析仪说明进行操作。
- (4) 测试条件为：升温速率 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ，走纸速率 $6\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $20\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。
- (5) 在上述条件下分别测定纯二苯甲酮、纯二苯胺样品的 DTA 图。

实验数据和结果处理

- 1、温度的确定从曲线的陡峭部分的切线和基线的交点的温度读数,如图 22-4 所示。
- 2、以温度对质量百分数作图即得萘和苯甲酸低共熔混合物的二元相图（如图 22-5）。图 22-6 为二苯甲酮和二苯胺的二元体系的固液平衡相图。
- 3、由图 22-5 可知萘和苯甲酸形成的低共熔混合物为 68°C ，组成为 49.5%（含萘百分数）。由图 22-6 可知，二苯甲酮和二苯胺形成等物质的量的化合物。该稳定化合物熔点为 39.5°C 。在化合物与二苯胺之间生成简单的低共熔点相。最低共熔点温度为 34.0°C ，组成为 $X(\text{二苯甲酮})=0.3$ 。在化合物与二苯甲酮之间也生成简单的低共熔点相，最低共熔点温度为 31.9°C ，组成为 $X(\text{二苯甲酮})=0.75$ 。

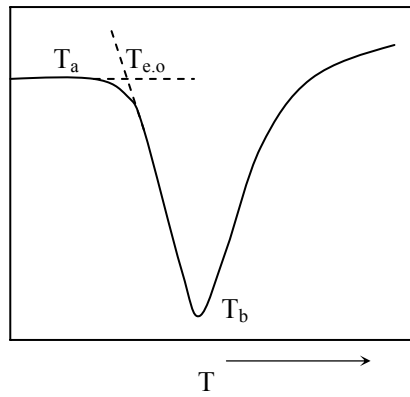


图 22-4 DTA 转变温度示意

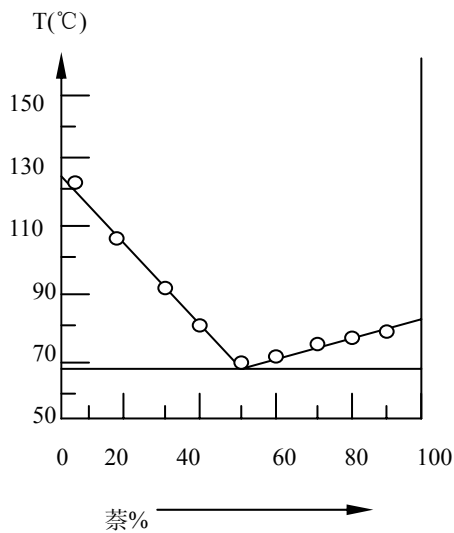


图 22-5 萘-苯甲酸二元系 T-x 图

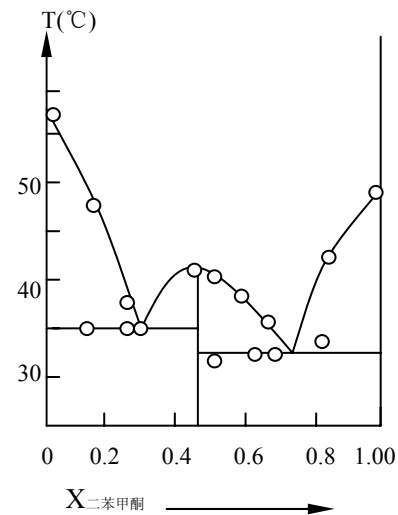


图 22-6 二苯甲酮-二苯胺二元系 T-x 图

思考题

- 1、试分析影响本实验的主要因素有哪些？
- 2、测试样品时，在样品池和参比池上若不加盖子，对本实验的结果会产生什么影响？

实验讨论

1、DTA曲线转变点的确定方法很多，如图 22-4 所示，一般可取下列任一点温度；曲线偏离基线之点 T_a ；曲线的峰值温度 T_b ；曲线陡峭部分切线和基线交点 $T_{e.o.}$ （外推始点，extra-polated-onset）。

2、由于影响 DTA 的因素很多，要使实验结果的重现性较好必须尽量保持每次测量条件的一致性。

参考文献

- 1 [日] 神户博大郎，热分析，化学工业出版社，1982

- 2 陈镜泓、李传儒编著，热分析及其应用，科学出版社，1985
- 3 M.J.波普，M.D.尤德著，王世华，杨红征译，差热分析-DTA 技术及其应用指导，北京大学出版，1982

实验二十三 CO₂临界和超临界性质测定

实验目的

了解CO₂临界状态的观测方法，增加对临界状态概念的认识和理解。掌握CO₂的P-V-T关系的测定方法，学会实验测定实际气体状态变化规律的方法和技术。学会活塞式压力计的正确使用方法。

实验原理

临界和超临界性质是热力学体系的重要性质。这方面的研究不仅是具有理论意义，而且具有重要的实际应用价值。对简单可压缩热力学系统，当物质处于平衡状态时，其状态参数 P、V、T 之间有：

$$F(P,V,T) = 0 \quad (23-1)$$

本实验就是根据式(23-1)，采用定温方法测定CO₂的P-V之间的关系，从而找出CO₂的P-V-T关系。

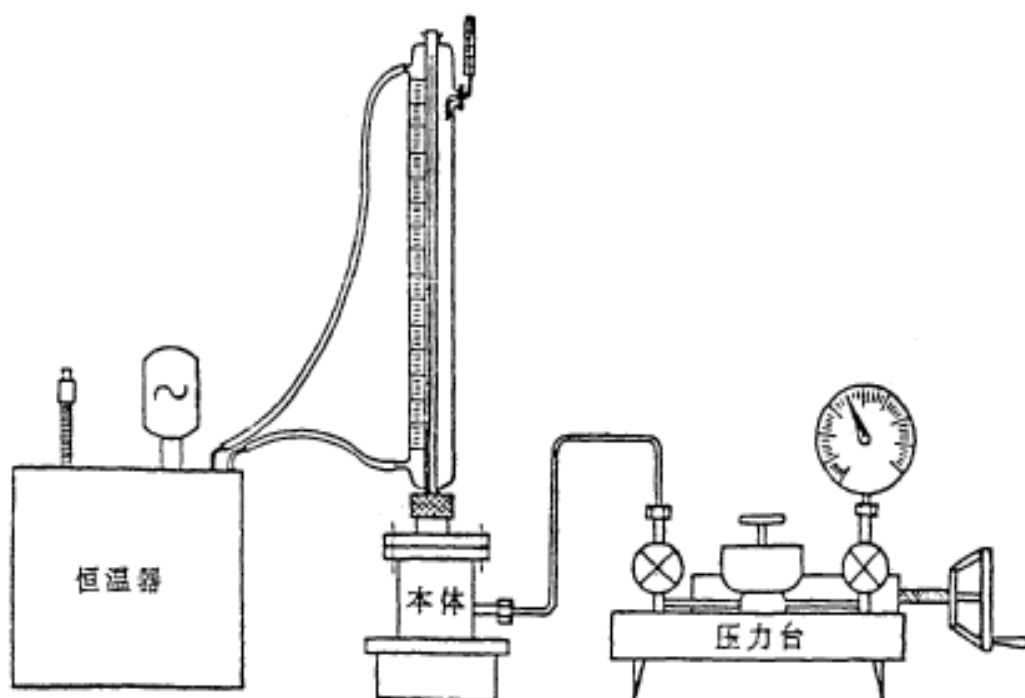


图 23-1 CO₂临界性质测定系统

整个实验装置由压力台、恒温器和试验台本体及其防护罩等三大部分组成(图 23-1)。其中本体如图 23-2 所示。

实验中,由压力台送来的压力油进入高压容器和玻璃杯上半部,迫使水银进入预先装了 CO₂气体的承压玻璃管,CO₂被压缩,其压力和容积通过压力台上的活塞杆的进、退来调节。温度由恒温槽供给的水套里的水温来调节。实验物质二氧化碳的压力,由装在压力台上的压力表读出(如要提高精度,可由加在活塞转盘上的平衡砝码读出,并考虑水银柱高度的修正)。温度由插在恒温水套中的温度计读出。比容首先由承压玻璃管内二氧化碳柱的高度来测量,而后再根据承压玻璃管内径均匀、截面不变等条件换算得出。

实验中必须测定承压玻璃管内的CO₂的质面比常数K值。由于充进承压玻璃管内的CO₂质量不便测量,而玻璃管内径或截面积(A)又不易测准,因而实验中采用间接办法来确定CO₂的比容,认为CO₂的比容V与其高度是一种线性关系。具体方法如下:

$$(1) \text{ 已知CO}_2\text{液体在 } 20^\circ\text{C}, 9.8\text{Mpa}\text{时的比容 } V(20^\circ\text{C}, 9.8\text{Mpa}) = 0.00117\text{m}^3/\text{Kg} \quad (23-2)$$

(2) 实际测定试验台在 20°C, 9.8Mpa时的CO₂液柱高度 $\Delta h_0(m)$ 。(注意玻璃水套上刻度的标记方法)

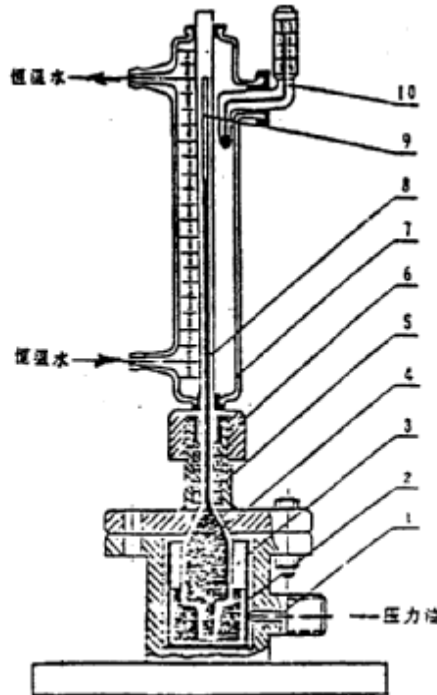
$$(20^\circ\text{C}, 9.8\text{Mpa}) = \frac{\Delta h_0 \cdot A}{m} = 0.00117 \text{ m}^3/\text{Kg} \quad (23-2)$$

$$\text{则} \quad \frac{m}{A} = \frac{\Delta h_0}{0.00117} = K \text{ (Kg/m}^2\text{)} \quad (23-3)$$

K即为玻璃管内CO₂的质面比常数。因此,任意温度、压力下CO₂的比容为:

$$V = \frac{\Delta h}{m/A} = \frac{\Delta h}{K} \text{ (m}^3/\text{Kg)} \quad (23-4)$$

式中, $\Delta h = h - h_0$



1-高压容器; 2-玻璃杯; 3-压力油; 4-容器盖; 5-密封填料; 6-填料压盖;

7-恒温水套；8-承压玻璃管；9-CO₂空间；10-温度计。

图 23-2 试验台本体

仪器、试剂和材料

CO₂临界性质测试系统（1套）；CO₂钢瓶（1台）；压力油；水银。

实验内容

1、加压前的准备

因为压力台的油缸容量的主容器容量小，需要多次从油杯里抽油，再向主容器充油，才能在压力表上显示压力读数。压力台抽油、充油的操作过程非常重要，若操作失误，不但加不上压力，还会损坏试验设备。所以，务必认真掌握，其步骤如下：

- (1) 关压力表及其进入本体油路的两个阀门，开启压力台上油杯的进油阀（III）。
- (2) 摇退压力台上的活塞螺杆，直至螺杆全部退出。这时，压力台油缸中抽满了油。
- (3) 先关闭油杯阀门，然后开启压力表和进入本体油路的两个阀门。
- (4) 摇进活塞螺杆，使本体充油。如此反复，直至压力表上有压力读数为止。
- (5) 再次检查油杯阀门是否关好，压力表及本体油路阀门是否开启。若均已调定后，即可进行实验。

2、测定低于临界温度 $t=20^{\circ}\text{C}$ 时的等温线。

- (1) 将恒温槽调定在 $t=20^{\circ}\text{C}$ ，并保持恒温。
- (2) 压力从 4.4MPa 开始，当玻璃管内水银升起来后，应足够缓慢地摇进活塞螺杆，以保证恒温条件。否则，系统来不及平衡，使读数不准。
- (3) 按照适当的压力间隔取 h 值，直至压力 $p=9.8\text{MPa}$ 。
- (4) 注意加压后 CO₂ 变化，特别要注意饱和压力和饱和温度之间的对应关系以及液化、汽化等现象。将测得的实验数据及观察到的现象一并填入表 23-1。
- (5) 测定 20°C 、 23°C 、 25°C 、 27°C 、 29°C 、 31.1°C 、 35°C 、 40°C 、 45°C 时其饱和温度和饱和压力的对应关系。

3、测定临界等温线和临界参数，并观察临界现象 ($t=31.1^{\circ}\text{C}$)。

(1) 按上述方法和步骤测出临界等温线，并在该曲线的拐点处找出临界压力 p_c 和临界比容 V_c ，并将数据填入表 1。

(2) 观察临界现象。

(a) 观察临界乳光现象

保持临界温度不变。摇进活塞螺杆使压力升至 p_c 附近，然后突然摇退活塞螺杆（注意勿使试验本体晃动）降压。在此瞬间玻璃管内将出现圆锥状的乳白色的闪光现象。这就是临界乳光现象。这是由于 CO₂ 分子受重力场作用后高度分布不均匀和光的散射所造成的。可以反复几次，来观察这一现象。

(b) 整体相变现象

由于临界点时，汽化潜热等于零，饱和汽线和饱和液线合于一点，所以这时汽液的相互转变不是象临界温度以下时那样逐渐积累，需要一定的时间，表现为渐变过程。而是压力稍

在变化时，汽、液以突变的形式相互转化。

(c) 汽、液两相模糊不清现象

处于临界点的CO₂具有共同参数 (p-V-T)，因而不能区别此时CO₂是气态还是液态。如果说它是气体，那么，这个气体是接近液态的气体；如果说它是液体，那么，这个液体又是接近气态的液体。因为这时是处于临界温度下，如果按等温线过程来进行，使CO₂压缩或膨胀，那么，管内是什么也看不到的。现在，我们按绝热过程来进行。首先在压力等于 7.64MPa 附近突然降压，CO₂状态点由等温线沿绝热线降到液区，管内CO₂出现了明显的液面。

4、测定高于临界温度 t=50℃ 时的等温线。将数据填入记录表 23-1。

表 23-1 CO₂等温实验原始记录

t=20℃				t=31.1℃				t=50℃			
P (MPa)	Δh	$V = \frac{\Delta h}{K}$	现象	P(MPa)	Δh	$V = \frac{\Delta h}{K}$	现象	P(MPa)	Δh	$V = \frac{\Delta h}{K}$	现象

实验数据和结果处理

- 按表 1 的数据在 p-V 坐标系中画出三条等温线。
- 将实验测得的等温线与标准等温线比较，并分析它们之间的差异及其原因。
- 实验测得的饱和温度与饱和压力的对应值画在用文献数据画出的 t_s-p_s 曲线上并作比较，并分析产生误差的原因。
- 将实验测定的临界比容 V_c，按理想气体状态方程和范德华方程理论计算值一并填入表 23-2，并分析它们之间的差异及其原因。

表 23-2 临界比容 V_c[m³/Kg]

标准值	实验值	$V_c = RT_c/P_c$	$V_c = 3RT_c/8P_c$
0.00216			

思考题

- CO₂临界性质的测定有什么理论及实际意义？
- 做完本实验后你有哪些收获和体会？实验有哪些可改进的地方？

实验讨论

1、CO₂的饱和蒸气压数据：

温度 (°C)	20.0	22.0	24.0	25.0	26.0	27.0	28.5	29.4	30.0	30.5	31.0

饱和 压力 (MPa)	5.730	6.001	6.285	6.432	6.581	6.734	6.945	7.113	7.271	7.294	7.376
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

2、以CO₂作为超临界流体的超临界流体萃取 (Super-Critical Fluid Extraction, SCFE) 被认为是 21 世纪化学提取和分离领域的革命。实验者可多查阅有关文献资料, 不断丰富本实验的有关知识, 加深对实验原理及SCFE高新技术重要性的认识。

参考文献

- [1] 傅献彩、沈文霞、姚天扬 物理化学 (第四版) 北京: 高等教育出版社 1990
- [2] 全国化学教学与改革研讨会论文集 威海: 1998
- [3] A.G.Whittaker, A.R.Mount&M.R.Heal. Physical Chemistry. 北京: 科学出版社 2001