

物理化学实验

目 录

物理化学实验

实验一	恒温水浴的组装及性能测试·····	2
实验二	凝固点降低法测定萘的摩尔质量·····	7
实验三	纯液体饱和蒸气压的测定·····	11
实验四	燃烧热的测定·····	14
实验五	溶解热的测定·····	19
实验六	双液系气液相图·····	25
实验七	二组分固-液平衡相图·····	32
实验八	紫外分光光度计测定萘在硫酸铵水溶液中的活度系数·····	35
实验九	原电池电动势的测定及其应用·····	40
实验十	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数·····	45
实验十一	电动势法研究甲酸溴化反应动力学·····	48
实验十二	电导法测定乙酸乙酯皂化速率·····	51
实验十三	B-Z 振荡反应·····	58
实验十四	最大泡压法测定溶液的表面张力·····	63
实验十五	黏度法测定高聚物相对分子量·····	70
实验十六	电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度·····	75

结构化学实验

实验十七	摩尔折射度的测定·····	79
实验十八	偶极矩的测定·····	82
实验十九	磁化率的测定·····	89
实验二十	Cr(III) 配合物八面体晶体场分裂能的测定·····	96
实验二十一	[Cr(III)(SSA)(en) ₂]·2H ₂ O 配合物的合成及表征·····	99

实验一 恒温水浴的组装及其性能测试

一、目的要求：

- (1) 了解恒温水浴的构造及恒温原理，初步掌握其装配和调试的基本技术。
- (2) 绘制恒温水浴灵敏度曲线，学会分析恒温水浴的性能。
- (3) 掌握数字贝克曼温度计和温控仪的调试与使用方法。

二、实验原理：

在许多物理化学实验中，由于待测的数据如折射率、粘度、电导、蒸汽压、电动势、化学反应的速度常数、电离平衡常数等都与温度有关。因此，这些实验都必须在恒温的条件下进行，这就需要各种恒温的设备。通常用恒温水浴来控制温度，维持恒温。一般恒温水浴的温度都相对的稳定，多少总有一定的波动，大约在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，如果稍加改进也可达到 0.01°C 。要使恒温设备维持在高于室温的某一温度，就必须不断补充一定的热量，使由于散热等原因引起的热损失得到补偿。恒温水浴之所以能够恒温，主要是依靠恒温控制器来控制恒温水浴的热平衡。当恒温水浴的热量由于对外散失而使其温度降低时，恒温控制器就驱使恒温水浴中的电加热器工作，待加热到所需要的温度时，它又会使其停止加热，使恒温水浴温度保持恒定。

恒温水浴的装置是多种多样的。它主要包括下面的几个部件：1 敏感元件，也称感温元件；2 控制元件；3 加热元件。感温元件将温度转化为电信号而输送给控制元件，然后由控制元件发出指令让电加热元件加热或停止加热。

图 1-1 即是一恒温装置。它由浴槽、加热器、搅拌器、温度计、感温元件、恒温控制器等组成，现分别介绍如下：

(1). 浴槽：通常用的是 20dm^3 的圆柱形玻璃容器。槽内一般放蒸馏水，如恒温的温度超过了 100°C 可采用液体石蜡和甘油。温度控制的范围不同，水浴槽中介质也不同，一般来说， $-60^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 时用乙醇或乙醇水溶液， $0^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 时用水， $80^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 时用甘油或甘油水溶液， $70^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时用液体石蜡、硅油等。

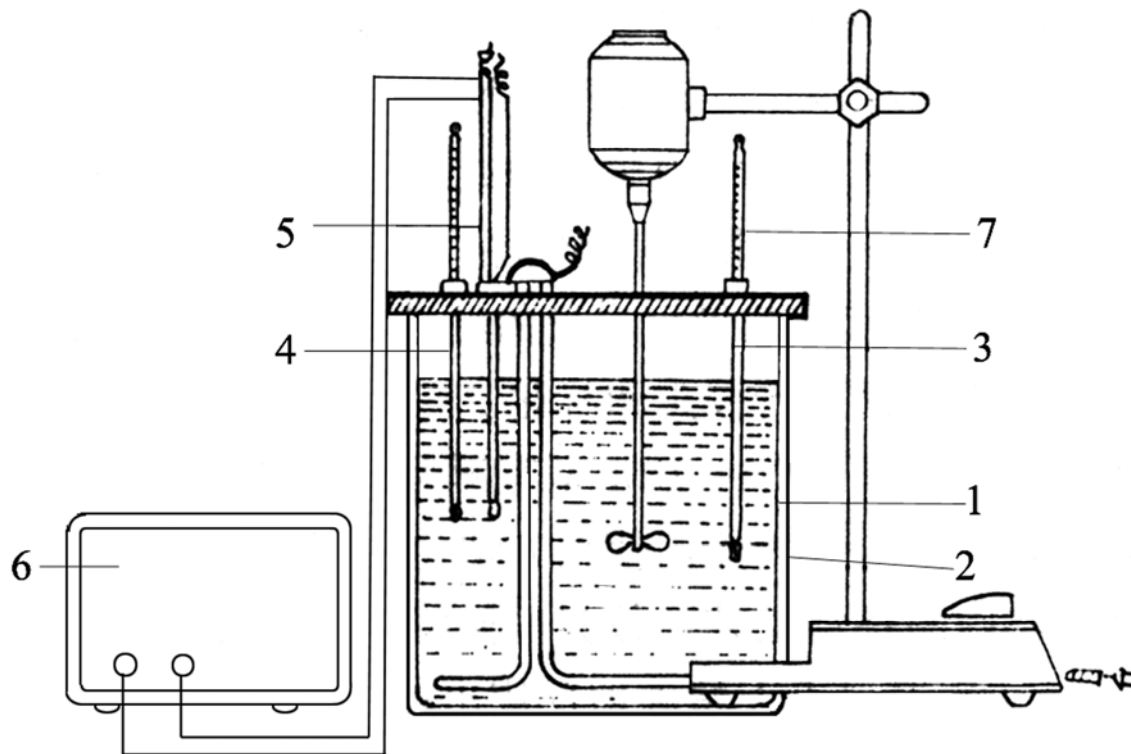


图 1-1 恒温水浴装置图

- 1-浴槽 2-加热器 3-搅拌器 4-温度计 5-感温元件（热敏电阻探头）
6-恒温控制器 7-贝克曼温度计

(2). 加热器：常用的是电热器，我们用的电加热器把电阻丝放入环形的玻璃管中，根据浴槽的直径大小弯曲成圆环制成。它可以把加热丝放出的热量均匀地分布在圆形恒温水浴的周围。电加热器由电子继电器进行自动调节，以实现恒温。电加热器的功率是根据恒温水浴的容量、恒温控制的温度以及和环境的温差大小来决定的。最好能使加热和停止加热的时间各占一半。

实验开始时，由于室温距恒定温度的温差较大，为了尽快升温达到恒定温度，我们就把串接的输出电压调高一些，而待其温度逐渐接近恒温温度时，为了减少滞后现象，要把可调变压器的输出电压降低一些，这样能较好地提高恒温水浴控温的精度。

(3). 搅拌器：一般采用功率为 40W 的电动搅拌器，电动搅拌器可搅拌的速度，使恒温水浴各处的温度尽可能地相同。搅拌器安装的位置，桨叶的形状对搅拌效果都有很大的影响。为此搅拌桨叶应是螺旋桨式的或涡轮式的，且有适当的片数、直径和面积，以使液体在恒温水浴中循环，保证恒温水浴整体温度的均匀性。

(4). 温度计：恒温水浴中常以一支 $1/10^{\circ}\text{C}$ 的温度计测量恒温水浴的温度。用贝克曼温度计测量恒温水浴的灵敏度。所用的温度计在使用前都必须进行校正和标化。

(5). 恒温控制器：我们实验室采用的温控仪是 7 有测温部件的控温仪。它采用稳定性较好的热敏电阻作为感温元件，感温时间较短、使用方便、调速快、精度高并能进行遥控遥测。这个感温元件又因使用了特殊的烧结工艺，故只需要将此感温元件（探头）放在所需的控温部位，就能在控温的同时，从测温仪表上精确地反应出被控温部位的温度值。如图 1-2 所示。

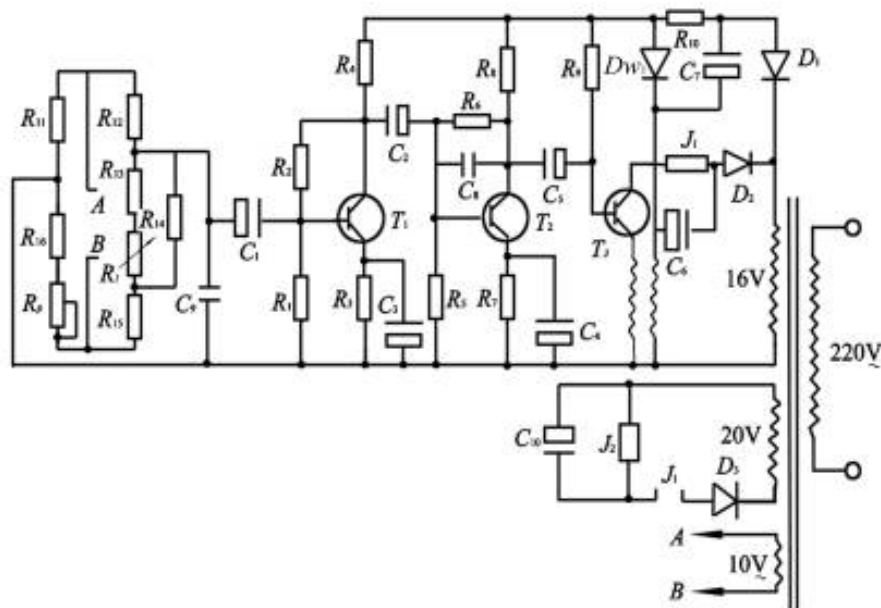


图 1-2 控温原理图

由图 1-2 我们可知控温仪是由感温电桥、交流放大器、相敏放大器、控温执行继电器四部分组成。热敏电阻 R_t 及 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{16} 和电位器 R_p 组成交流感温电桥，当热敏电阻探头感受的实际温度低于给定温度时，桥路输出变为负信号，使 J_1 开始动作，并触发 J_2 启动闭合，接通外接加热回路，这时加热器导通开始对体系加热，当感受到的温度与给定温度相同时，桥路平衡，无信号输出， J_1 恢复常开状态，使 J_2 失去触发信号而恢复常开状态，断开加热回路，加热停止。当实际温度再下降时控温执行继电器再次动作，重复上述过程达到控温目的。该仪器的测温系统是利用直流电桥的不平衡从而在电表上迅速指示精确的温度值，而得到测温结果。

但是这种恒温装置属于“通”“断”二端式控温，因此不可避免地存在着一定的滞后现象，如温度的传递、感温元件(热敏探头或接触式温度计)继电器、电加热器等的滞后。所以恒温水浴控制的温度存在有一定的波动范围，而不是控制在某一固定不变的温度。其波动范围越小，槽内各处的温度越均匀，恒温水浴的灵敏度越高。灵敏度的高低是衡量恒温水浴恒温优劣的主要标志，它不仅与温控仪所选择的感温元件、继电器、接触式温度计等灵敏度有

关，而且与搅拌器的效率、加热器的功率、恒温水浴的大小等因素有关。搅拌的效率越高，温度越易达到均匀，恒温效果越好。加热器的功率用可调变压器进行调节，以保证在恒温水浴达到所需的温度后减小电加热的余热，减小温度过高或过低地偏离恒定温度的程度。此外，恒温水浴装置内的各个部件的布局对恒温水浴的灵敏度也有一定的影响。一般布局原则是：加热器与搅拌器应放得近一些，这样利于热量的传递。

恒温水浴灵敏度的测定是在指定温度下观察温度的波动情况。也可在同一温度下改变恒温水浴内各部件的布局来测量，从而找出恒温水浴的最佳和最差布局。也可选定某一布局，改变加热器电压和搅拌速度测定对恒温水浴温度波动曲线的影响。

该实验用较灵敏的数字贝克曼温度计，在一定的温度下，记录温度随时间的变化。以温度为纵坐标，以时间为横坐标绘制成温度—时间曲线，即为灵敏度曲线。如图 1-3 所示。

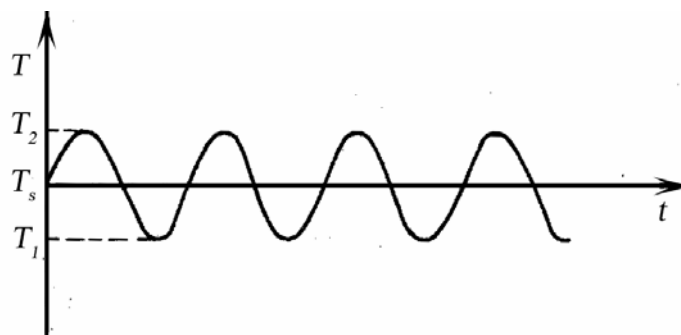


图 1-3 恒温水浴灵敏度曲线示意图

T_s 为设定温度，波动最低温度为 T_1 ，波动最高温度为 T_2 ，则恒温水浴的灵敏度为：

$$S = \pm \frac{T_2 - T_1}{2}$$

三、仪器与药品：

玻璃缸（配电加热圈和搅拌）	1 个	秒表	1 个
数字贝克曼温度计	1 支	数字温控仪	1 台
蒸馏水			

四、实验步骤：

- (1) 将蒸馏水注入水浴槽中，根据恒温水浴组装的原则，按图 1-1 分别将所需各部件按要求装备好。
- (2) 使用数字温控仪设定水浴温度为 30°C ，选择合适的回差。

- (3) 加热器功率调节为强，待水浴温度快速达到设定的温度后将功率调节为弱。
- (4) 将数字贝克曼温度计调制“温差”档位，设定基温为 40℃。
- (5) 使用秒表计时，每隔 15s 读取并记录数字贝克曼温度计的读数。读取 4 个温度波动的周期。
- (6) 将水浴温度设定为 40℃，按以上步骤读数并记录，该温度下读数间隔为 10s。

五、数据记录及处理：

- (1) 将两个温度下所记录数据以时间为横坐标，温度为纵坐标，绘制各个温度下的的灵敏度曲线曲线。
- (2) 求算两个温度下恒温水浴的灵敏度，并对恒温水浴的性能进行评价。

实验二 凝固点降低法测定萘的摩尔质量

一、实验目的

- (1) 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量。
- (2) 正确使用凝固点测定装置，掌握凝固点降低法测摩尔质量的原理。
- (3) 通过本实验加深对稀溶液依数性的理解。
- (4) 掌握贝克曼温度计的使用方法。

二、实验原理

物质的摩尔质量是一个重要的物理化学数据，其测定方法有许多种。凝固点降低法测定物质的摩尔质量是一个简单而比较准确的测定方法，在实验和溶液理论的研究方面都具有重要意义。

当稀溶液凝固析出纯固体溶剂时，则溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点，其降低值与溶液的质量摩尔浓度成正比。即

$$\Delta T = T_f^* - T_f = K_f m_B \quad (1)$$

式中，

T_f^* —纯溶剂的凝固点

T_f —溶液的凝固点

m_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。表 2-1 给出了部分溶剂的凝固点降低常数值。

表 1-1 几种溶剂的凝固点降低常数值

溶剂	水	醋酸	苯	环己烷	环己醇	萘	三溴甲烷
T_f^*/K	273.15	289.75	278.65	279.65	297.05	383.5	280.95
$K_f/(K \cdot kg \cdot mol^{-1})$	1.86	3.90	5.12	20	39.3	6.9	14.4

若称取一定量的溶质 $W_B(g)$ 和溶剂 $W_A(g)$ ，配成稀溶液，则此溶液的质量摩尔浓度 m_B 为

$$m_B = \frac{W_B}{M_B W_A} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中, M_B 为溶质的分子量。将(2)式代入(1)式, 整理得:

$$M_B = K_f \frac{W_B}{\Delta T W_A} \times 10^{-3} \quad (3)$$

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 , 即可计算溶质的分子量 M_B 。其中: 20℃时, $P_f=0.7793\text{g/cm}^3$, $\Delta T=0.5$, $W_B=0.06243\text{g}$; 25℃时, $P_f=0.7838\text{g/cm}^3$, $\Delta T=0.5$, $W_B=0.06279\text{g}$;

通常测凝固点的方法是将溶液逐渐冷却, 但冷却到凝固点, 并不析出晶体, 往往成为过冷溶液。然后由于搅拌或加入晶种促使溶剂结晶, 由结晶放出的凝固热, 使体系温度回升, 当放热与散热达到平衡时, 温度不再改变。此固液两相共存的平衡温度即为溶液的凝固点。但过冷太厉害或寒剂温度过低, 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。从相律看, 溶剂与溶液的冷却曲线形状不同。对纯溶剂两相共存时, 自由度 $f^*=1-2+1=0$, 冷却曲线出现水平线段, 其形状如图 1-1(1) 所示。对溶液两相共存时, 自由度 $f^*=2-2+1=1$, 温度仍可下降, 但由于溶剂凝固时放出凝固热, 使温度回升, 但回升到最高点又开始下降, 所以冷却曲线不出现水平线段, 如图 1-1(2) 所示。由于溶剂析出后, 剩余溶液浓度变大, 显然回升的最高温度不是原浓度溶液的凝固点, 严格的作法应作冷却曲线, 并按图 1-1(2) 中所示方法加以校正。但由于冷却曲线不易测出, 而真正的平衡浓度又难于直接测定, 实验总是用稀溶液, 并控制条件使其晶体析出量很少, 所以以起始浓度代替平衡浓度, 对测定结果不会产生显著影响。

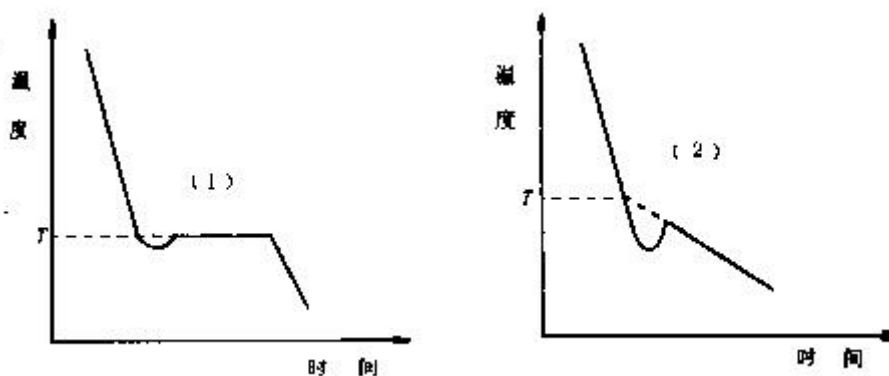


图-1 溶剂与溶液的冷却曲线

本实验测纯溶剂与溶液凝固点之差, 由于差值较小, 所以测温需用较精密仪器, 本实验使用贝克曼温度计。

三、 仪器药品

仪器：凝固点测定仪 1 套；烧杯 2 个；数字贝克曼温度计 1 台；普通温度计(0℃~50℃)1 只；移液管(50mL)1 只。

药品：环己烷、萘

四、实验步骤

(1) 调节贝克曼温度计

在水的凝固点 0.00℃时，使水银柱高度距顶端 1℃~2℃为宜，调节方法请参阅第 II 部分第一章温度的测量与控制。

(2) 调节寒剂的温度

取适量粗盐与冰水混合，使寒剂温度为-2℃~-3℃，在实验过程中不断搅拌，使寒剂保持此温度。

(3) 溶剂凝固点的测定

仪器装置如图所示。用移液管向清洁、干燥的凝固点管内加入 25mL 纯环己烷，插入调节好的贝克曼温度计，使水银球全部浸入纯环己烷中，且拉动搅拌听不到碰壁与摩擦声。

先将盛纯环己烷的凝固点管直接插入寒剂中，上下移动搅棒(勿拉过液面，约每秒钟一次)。使环己烷的温度逐渐降低，当达到最小值后，记下此值；待温度回升后，一分钟以内达最大值稳定后，记下此值；此后温度又降低。恢复原来的搅拌，此最大值温度即为环己烷的近似凝固点。

然后把电压加到最大，开始加热。使温度比上一次的最大值高 0.4℃，停止加热。让其冷却,当到达最低温度是记录数据，温度回升稳定后记下最大值。

重复测量三次，记下数据。

(4) 溶液凝固点的测定

用电子天平精确称重 0.1—0.2g 萘，加入刚才的环己烷中。其重量约使凝固点下降 1℃，加大电压加热，待全部溶解后，测定溶液的凝固点。测定方法与纯环己烷的相同，先测近似的凝固点，再精确测定，但溶液凝固点是取回升后所达到的最高温度。重复三次，取平均值。

五、数据处理

(1)由环己烷的密度，计算所取环己烷的重量 W_A 。

$$W_A=0.77*25=19.25g$$

(2) 将实验数据列入表中。

物质	质量	凝固点		凝固点降低值	萘的分子量
		测量值	平均值		
环己烷	25ml	1	6.642-6.738	6.741	$\Delta T = T_f^* - T_f$ $= 6.741 - 5.629$ $= 1.112$ $M_B = \frac{K_f \cdot W_B}{\Delta T \cdot W_A} \cdot 1000$ $= 132.02$
		2	6.631-6.738		
		3	6.693-6.747		
萘	0.1413g	1	5.583-5.626	5.629	
		2	5.583-5.625		
		3	5.500-5.635		

(3) 由所得数据计算萘的分子量，并计算与理论值的相对误差。

理论上萘的分子量为 128.174；

相对误差 = $(132.02 - 128.174) / 128.174 \cdot 100\% = 3.00\%$

六、注意事项

(1) 搅拌速度的控制是做好本实验的关键，每次测定应按要求的速度搅拌，并且测溶剂与溶液凝固点时搅拌条件要完全一致。

(2) 寒剂温度对实验结果也有很大影响，过高会导致冷却太慢，过低则测不出正确的凝固点。

(3) 纯水过冷度约 $0.7^\circ\text{C} \sim 1^\circ\text{C}$ (视搅拌快慢)，为了减少过冷度，而加入少量晶种，每次加入晶种大小应尽量一致。

(4) 贝克曼温度计是贵重的精密仪器，且容易损坏，实验前要了解它的性能及使用方法，在使用过程中，勿让水银柱与顶端水银槽中的水银相连。

七、思考题

(1) 为什么要先测近似凝固点？

(2) 根据什么原则考虑加入溶质的量？太多或太少影响如何？

实验三 纯液体饱和蒸气压的测定

一、目的要求

1. 明确气液两相平衡的概念和液体饱和蒸气压的定义，了解纯液体饱和蒸气压与温度之间的关系。
2. 用数字真空计测定环己烷在不同温度下的饱和蒸气压。初步掌握低真空实验技术。
3. 学会用图解法求被测液体在实验温度范围内的平均摩尔汽化热与正常沸点。

二、基本原理

饱和蒸气压、正常沸点和平均汽化热：液体在密闭的真空容器中蒸发，当液体上方蒸气的浓度不变时，即气液两相平衡时的压力，称为饱和蒸气压或液体的蒸气压(Vapor pressure)。当液体的饱和蒸气压与大气压相等时，液体就会沸腾，此时的温度就叫该液体的正常沸点(Normal boiling point)。而液体在其它各压力下的沸腾温度称为沸点。

纯液体的蒸气压和温度的关系可用克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程式来表示：

$$\frac{d \ln p^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}$$

式中 p^* 为纯液体温度 T 时的饱和蒸气压； T 为热力学温度； $\Delta_{vap} H_m$ 为液体摩尔汽化热 (Molar enthalpy of vaporization)； R 为摩尔气体常数。如果温度变化范围不大，可视为常数，可当作平均摩尔汽化热。将上式积分得：

$$\ln p^* = \frac{-\Delta_{vap} H_m}{RT} + c$$

c 为积分常数，与 p^* 的单位有关。

实验测得各温度下的饱和蒸气压后，以 $\lg p^*$ 对 $1/T$ 作图，可得一直线，其斜率为 $-\Delta_{vap} H_m/R$ 。由此即可求得平均摩尔汽化热 $\Delta_{vap} H_m$ 。当外压为 101.325kPa 时，液体的蒸气压与外压相等时的温度称为该液体的正常沸点。

本实验采用静态法，即将被测物质放在一个密闭的体系中，在不同温度下直接测量饱和蒸气压。

三、仪器 试剂

蒸气压测定装置	1 套	真空泵	1 台
数字式气压计	1 台	恒温水浴装置	1 套
数字式真空计	1 台	环己烷（分析纯）	

四、实验步骤

1. 在平衡管中装入环己烷，并按图 3-1 所示将装置安装好。

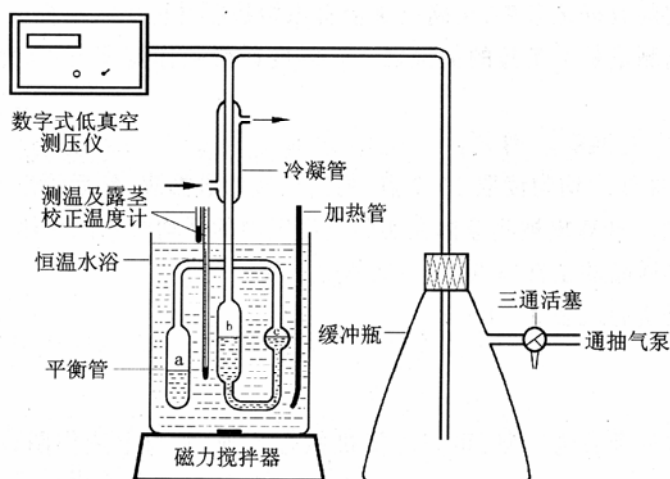


图 3-1 纯液体饱和蒸气压测定装置示意图

2. 检漏：首先转动缓冲瓶上的三通活塞，使真空泵与大气相通。开启冷却水，接通电源，使真空泵正常运行 4~5 分钟后，调节活塞使系统减压。余压至 10kPa 时关闭活塞，此时系统处于真空状态。如果在数分钟内真空计示值基本不变，表明系统不漏气。若有变化，则说明漏气，应仔细检查各接口处，漏气处重新密封，直至不漏气为止。

3. 测定不同温度下液体的饱和蒸气压

转动三通活塞使系统与大气相通。开动搅拌器，并将水浴加热。随着温度逐渐上升，平衡管中有气泡逸出。继续加热至正常沸点之上大约 5℃ 左右。保持此温度数分钟，将平衡管中的空气赶净。

1. 测定大气压力下的沸点

测定前须正确读取大气压数据。有关气压计的使用及校正方法见仪器一。

系统空气被赶净后，停止加热。让温度缓慢下降，c 管中的气泡将逐渐减少直至消失。c 管液面开始上升而 b 管液面下降。严密注视两管液面，一旦两液面处于同一水平时，记下

此时的温度。细心而快速转动三通活塞，使系统与泵略微连通。既要防止空气倒灌，也应避免系统减压太快。

重复测定三次。结果应在测量允许误差范围内。

2. 测定不同温度下纯液体的饱和蒸气压

将水浴设定至 45℃，待水浴温度稳定后，旋转三通活塞，使系统慢慢减压。减至平衡管内液体又明显汽化，不断有气泡逸出。调节活塞使 b、c 两管液面相平时，记下温度和真空计读数。重复三次取平均值。

依次将恒温水浴温度设定为 40℃、35℃、30℃、25℃，在各个温度下测定液体的饱和蒸气压。

停止实验，再次读取大气压力。

五、数据处理

1. 自行设计实验数据记录表，正确记录全套原始数据并可填入演算结果。
2. 温度的正确测量是本实验的关键之一。温度计必须作露茎校正。
3. 以蒸气压 p^* 对温度 T 作图。
4. 从 P^*-T 曲线中均匀读取 10 个点，列出相应的数据表，然后绘出 $\ln P^*$ 对 $1/T$ 的直线图。由直线斜率计算出被测液体在实验温度区内的平均摩尔汽化热。
5. 由曲线求得样品的正常沸点，并与文献值比较。

实验四 燃烧热的测定

一、目的要求

1. 掌握燃烧热的定义，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别及相互关系。
2. 熟悉量热计中主要部件的原理和作用，掌握氧弹热量计技术。
3. 用氧弹量热计测定苯甲酸、萘的燃烧热。
4. 学会雷诺法图解法校正温差的方法。

二、基本原理

1. 燃烧与量热

根据热化学的定义，1mol物质完全氧化时的反应热称作燃烧热。所谓完全氧化，对燃烧产物有明确的规定。如化合物C变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，S变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，N变为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，Cl变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ ，金属都成为游离状态等。

燃烧热的测定，除了有其实用价值外，还可用来求算化合物的生成热、化学反应的反应热和键能等。

量热法是热力学的一个基本实验方法。热量有 Q_p 和 Q_v 之分。用氧弹热量计测得的是恒容燃烧热 Q_v ；从手册上查到的燃烧热数值都是在298.15K，101.325kPa条件下，即标准摩尔燃烧焓，属于恒压燃烧热 Q_p 。由热力学第一定律可知， $Q_v=\Delta U$ ； $Q_p=\Delta H$ 。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：

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ Q_p &= Q_v + \Delta nRT\end{aligned}$$

式中， Δn 为反应前后反应物和生成物中气体的物质的量之差；R为气体常数；T为反应的热力学温度。

本实验使用的是一种环境恒温式的量热计。装置如图4-1所示。图4-2是氧弹的剖面图。

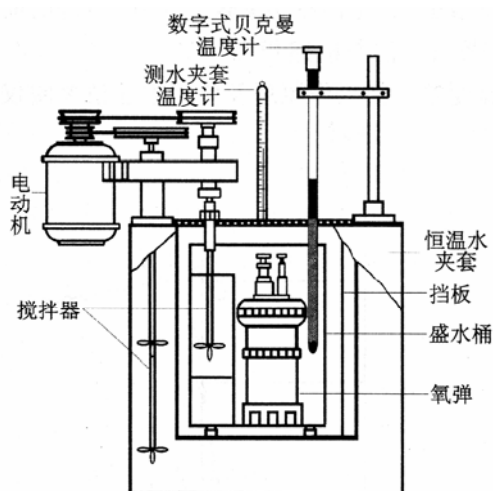


图 4-1 氧弹量热计测量装置示意图

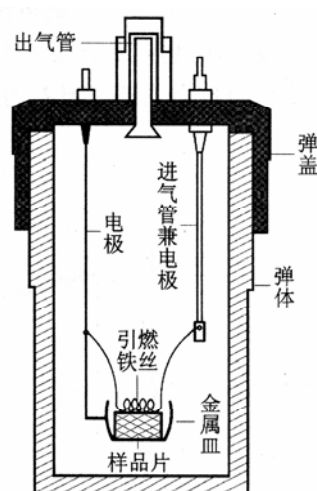


图 4-2 氧弹剖面图

2. 氧弹热量计

氧弹量热计的基本原理是能量守恒定律。样品完全燃烧后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，则测量介质在燃烧前后体系温度的变化值，就可以求算该样品的恒容燃烧热。其关系式如下：

$$-\frac{m_{\text{样}}}{M} Q_{\text{V}} - m_{\text{Fe}} \cdot Q_{\text{Fe}} = (m_{\text{水}} C_{\text{水}} + C_{\text{计}}) \Delta T$$

式中 $m_{\text{样}}$ 和 M 分别为样品的质量和摩尔质量； Q_{V} 为样品的恒容燃烧热； m_{Fe} 和 Q_{Fe} 是实际使用引燃用铁丝的质量和单位质量燃烧热； $m_{\text{水}}$ 和 $C_{\text{水}}$ 是以水作为测量介质时，水的质量和比热容； $C_{\text{计}}$ 称为热量计的水当量，即除水之外，热量计升高 1°C 所需的热量； ΔT 为样品燃烧前后水温的变化值。

为了保证样品完全燃烧，氧弹中须充以高压氧气或其他氧化剂。因此氧弹应有很好的密封性能，耐高压且耐腐蚀。氧弹应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，热量计与周围环境的热交换无法完全避免，它对温度测量值的影响可用雷诺（Renolds）温度校正图校正。具体方法为：称取适量待测物质，估计其燃烧后可使水温上升 $1.5\sim 2.0^{\circ}\text{C}$ 。预先调节水温使其低于室温 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水温和时间关系作图。可得如图4-3所示的曲线。

图中H点意味着燃烧开始，热传入介质；D点为观察到的最高温度值；从相当于室温的J点作水平线交曲线于I，过I点作垂线ab，再将FH线和GD线分别延长并交ab线于A、C两点，

其间的温度差值即为经过校正的 ΔT 。

图中AA'为开始燃烧到体系温度上升至室温这一段 Δt_1 内，由环境辐射和搅拌引进的能量所造成的升温，故应予以扣除。CC'是由室温升高到最高点D这一段 Δt_2 内，热量计向环境的热漏造成的温度降低，计算时必须考虑在内。故可认为AC两点的差值较客观地表示了样品燃烧引起的升温数值。

在某些情况下，热量计的绝热性能良好，热漏很小，而搅拌器功率较大，不断引进的能量使得曲线不出现极高温点，如图4-4所示。其校正方法与前述相似。

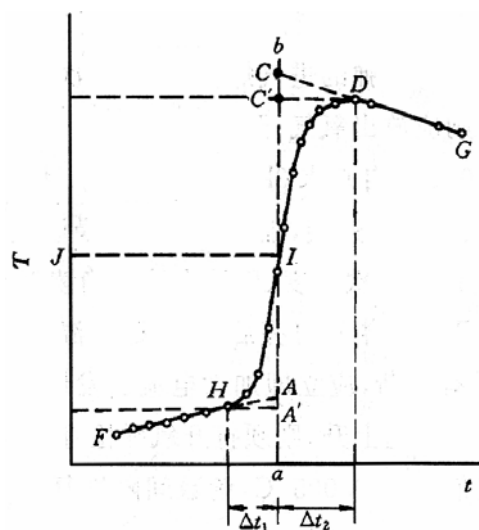


图4-3 绝热稍差情况下的雷诺校正图

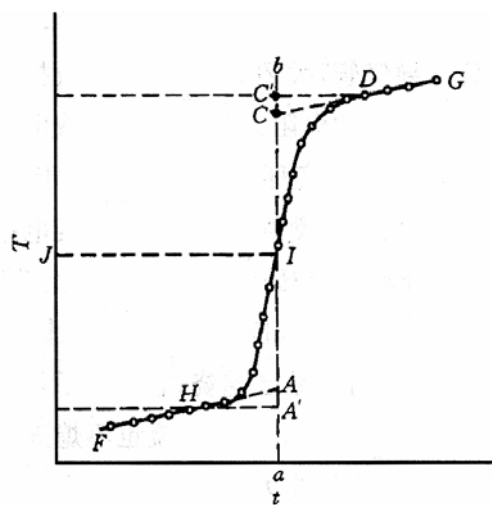


图4-4 绝热良好情况下的雷诺校正图

三、仪器 试剂

氧弹热量计	1套	直尺	1把
精密电子温差测量仪	1台	剪刀	1把
氧气钢瓶	1个	万用电表	1个
氧气减压阀	1个	台秤	1台
压片机	1台	秒表	1个
引燃专用丝		苯甲酸(分析纯)	
萘(分析纯)			

四、实验步骤

1. 测定热量计的水当量(即总热容量)

(1) 压片

用台秤预称取0.65~0.75g的苯甲酸，在压片机上压成圆片。样片压得太紧，点火时不易全部燃烧；压得太松，样品容易脱落。将压片制成的样品放在干净的滤纸上，小心除掉有污染和易脱落部分，然后在分析天平上精确称量。

(2) 装氧弹

截取 18cm 左右的引燃铁丝，在直径约 3mm 的玻璃棒或铁钉上，将其中段绕成螺旋形 5 圈~6 圈。将氧弹盖取下放在专用的弹头座上，用滤纸擦净电极及不锈钢坩埚。先放好坩埚，然后用镊子将样品放在坩埚正中央。将准备好的燃烧丝两端固定在电极上，并将螺旋部分紧贴在样品的上表面，注意不要使铁丝和坩埚接触。然后小心旋紧氧弹盖。用万用表检查两电极间的电阻值，一般不应大于 20Ω。

(3) 充氧气

将氧气钢瓶上的充气管和氧弹相连接，用扳手轻轻拧紧。检查氧气钢瓶上的减压阀，使其处于关闭状态，再打开氧气钢瓶上的总开关。然后轻轻打开减压阀螺杆，使氧气缓慢进入氧弹内。待减压阀上的减压表压力指到 1.8MPa~2.0MPa 之间时停止。充气完毕关闭氧气钢瓶总开关，并关闭减压阀螺杆。

(4) 安装热量计

热量计包括外筒、搅拌马达、内筒和控制台等。

先放好内筒，注意不要碰外筒壁。将氧弹放在内筒正中央，接好点火插头，加入 3000mL 自来水，盖上桶盖。插入精密电子温差测量仪上的测温探头，注意既不要和氧弹接触，又不要和内筒壁接触。

(5) 数据测量

打开搅拌，稳定后打开精密电子温差测量仪，监视内筒温度。待温度基本稳定后开始记录数据，整个数据记录分为三个阶段：

a 初期：这是样品燃烧以前的阶段。在这一阶段观测和记录周围环境和量热体系在试验开始温度下的热交换关系。每隔 1min 读取温度 1 次，共读取 10 次。

b. 主期：从点火开始至传热平衡称为主期。

在读取初期最末 1 次数值的同时，按下点火开关即进入主期。此时每 15s 读取温度 1 次，直至相邻两次读数的差值小于 0.005°C 时为止。

c. 末期：这一阶段的目的与初期相同，是观察在试验后期的热交换关系。此阶段仍是每 1min 读取温度 1 次，共读取 10 次。

停止观测温度后，从热量计中取出氧弹，缓缓放尽气体，拧开并取下氧弹盖，测量未燃烧的铁丝的质量，计算实际燃烧的铁丝的质量。氧弹中如有烟黑或未燃尽的试样残余，试验失败，应重做。实验结束，用干布将氧弹内外表面和弹盖擦净，最好用热风将弹盖及零件吹干或风干。

2. 萘的燃烧热的测定

称取约 0.6g 萘，用同样的方法进行测定。

五、数据处理

1. 苯甲酸的燃烧热为 $-3226.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，引燃铁丝的燃烧热值为 $-6694\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2. 分别作苯甲酸和萘燃烧的雷诺温度校正图，由苯甲酸的 ΔT 计算热量计的水当量和萘的恒容燃烧热 Q_v ，并计算其恒压燃烧热 Q_p 。

3. 根据所用仪器的精度，正确表示测量结果，并指出最大测量误差所在。

实验五 溶解热的测定

一、实验目的

- (1) 掌握量热装置的基本组合及电热补偿法测定热效应的基本原理。
- (2) 用电热补偿法测定 KNO_3 在不同浓度水溶液中的积分溶解热。
- (3) 用作图法求 KNO_3 在水中的微分冲淡热、积分冲淡热和微分溶解热。

二、实验原理

一种物质溶解于溶剂中，一般伴随有热效应发生。盐在水中溶解的过程可分为两部分：晶体的破坏，为吸热过程；离子溶剂化，为放热过程。溶解热为两种热效应的总和，它的符号和大小决定于溶剂和溶质的性质，并和二者的相对量有关。

(1) 实验温度的选择

实验温度选择以高出室温 0.5°C 为适宜。因为实验中所加样品量一般控制在使系统温度降低大约 1°C (防止环境向系统散热)。这时系统实际温度比环境温度低 0.5°C ，这样可使溶解过程中系统与环境的换热基本抵消，以保证溶解过程在接近绝热条件。

(2) 方法选择

现行物理化学实验教材普遍采用的是电补偿法测量吸热过程的热效应。常见的有两种实验方法：(1) 累计加料法；(2) 一次性加料法。方法 1 的特点是通过连续加料，可以同时得到积分溶解热、微分溶解热、积分冲淡热、微分冲淡热，但对温度的测量误差较大，同时由于搅拌不充分，易造成样品不能完全溶解导致实验失败。方法 2 的特点是通过用外推法对温度的变化进行校正，以消除因搅拌取散热等热交换的影响，因而其准确度较高，但要得到上述几种热效应的耗时较多。

(3) 基本概念

在热化学中，关于溶解过程的热效应，有下列几个基本概念。

溶解热 在恒温恒压下， $n_2\text{mol}$ 溶质溶于 $n_1\text{mol}$ 溶剂(或溶于某浓度溶液)中产生的热效应，用 Q 表示，溶解热可分为积分(或称变浓)溶解热和微分(或称定浓)溶解热。

积分溶解热 在恒温恒压下， 1mol 溶质溶于 $n_0\text{mol}$ 溶剂中产生的热效应，用 Q_s 表示。

微分溶解热 在恒温恒压下， 1mol 溶质溶于某一确定浓度的无限量的溶液中产生的热

效应，以 $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}$ 表示，简写为 $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_2}\right)_{n_1}$ 。

冲淡热 在恒温恒压下，1mol 溶剂加到某浓度的溶液中使之冲淡所产生的热效应。冲淡热也可分为积分(或变浓)冲淡热和微分(或定浓)冲淡热两种。

积分冲淡热 在恒温恒压下，把原含 1mol 溶质及 n_{01} mol 溶剂的溶液冲淡到含溶剂为 n_{02} 时的热效应，亦即为某两浓度溶液的积分溶解热之差，以 Q_d 表示。

微分冲淡热 在恒温恒压下，1mol 溶剂加入某一确定浓度的无限量溶液中产生的热效应，以 $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_2}$ 表示，简写为 $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_2}\right)_{n_2}$ 。

(4) 各热效应的求解

积分溶解热 Q_S 可由实验直接测定，其它三种热效应则通过 Q_S-n_0 曲线求得。

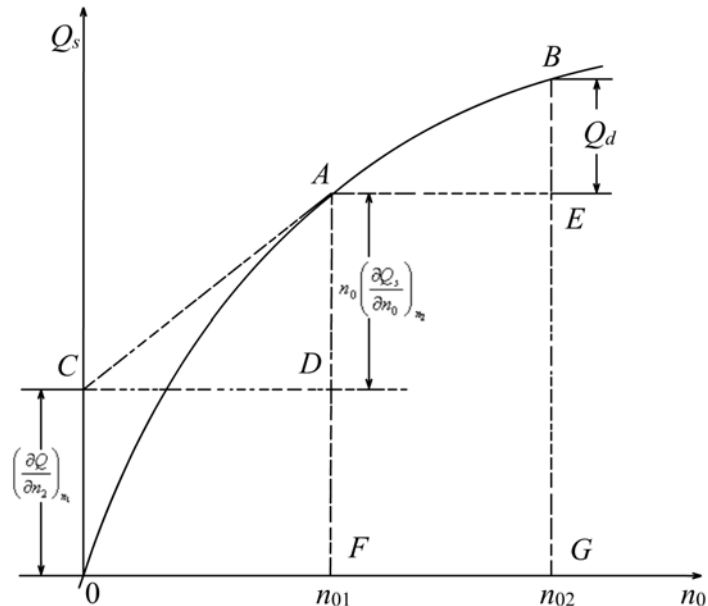


图 5-1 Q_S-n_0 关系图

由图 5-1 可见，欲求溶解过程的各种热效应，首先要测定各种浓度下的积分溶解热，然后作图计算。

设纯溶剂和纯溶质的摩尔焓分别为 $H_m(1)$ 和 $H_m(2)$ ，当溶质溶解于溶剂变成溶液后，在溶液中溶剂和溶质的偏摩尔焓分别为 $H_{1,m}$ 和 $H_{2,m}$ ，对于由 n_1 mol 溶剂和 n_2 mol 溶质组成的体系，在溶解前体系总焓为 H 。

$$H = n_1 H_m(1) + n_2 H_m(2) \quad (1)$$

设溶液的焓为 H' ，

$$H' = n_1 H_{1,m} + n_2 H_{2,m} \quad (2)$$

因此溶解过程热效应 Q 为:

$$Q = \Delta_{\text{mix}} H = H' - H = n_1 [H_{1, \text{m}} - H_{\text{m}}(1)] + n_2 [H_{2, \text{m}} - H_{\text{m}}(2)] = n_1 \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(1) + n_2 \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(2) \quad (3)$$

式中, $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(1)$ 为微分冲淡热; $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(2)$ 为微分溶解热。根据上述定义, 积分溶解热 Q_S 为

$$Q_S = \frac{Q}{n_2} = \frac{\Delta_{\text{mix}} H}{n_2} = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(2) + \frac{n_1}{n_2} \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(1) = \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(2) + n_0 \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(1) \quad (4)$$

在恒压条件下, $Q = \Delta_{\text{mix}} H$, 对 Q 进行全微分:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} dn_2 \quad (5)$$

式(5)在比值 n_1/n_2 恒定下积分, 得

$$Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} n_1 + \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} n_2 \quad (6)$$

式(6)以 n_2 除之

$$\frac{Q}{n_2} = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} \frac{n_1}{n_2} + \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (7)$$

$$\text{因 } \frac{Q}{n_2} = Q_S, \quad \frac{n_1}{n_2} = n_0, \quad Q = n_2 Q_S, \quad n_1 = n_2, \quad n_0 \quad (8)$$

$$\text{则} \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left[\frac{\partial (n_2 Q_S)}{\partial (n_2 n_0)} \right]_{n_2} = \left(\frac{\partial Q_S}{\partial n_0} \right)_{n_2} \quad (9)$$

将式(8)、式(9)代入式(7)得:

$$Q_S = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} + n_0 \left(\frac{\partial Q_S}{\partial n_0} \right)_{n_2} \quad (10)$$

对比式(3)与式(6)或式(4)与式(10)

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(1) = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad \text{或} \quad \Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(1) = \left(\frac{\partial Q_S}{\partial n_0} \right)_{n_2}$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{m}}(2) = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

以 Q_S 对 n_0 作图, 可得图 5-1 的曲线。在图 5-1 中, AF 与 BG 分别为将 1mol 溶质溶于 n_{01} 和 n_{02} mol 溶剂时的积分溶解热 Q_S , BE 表示在含有 1mol 溶质的溶液中加入溶剂, 使溶剂量由 n_{01} mol 增加到 n_{02} mol 过程的积分冲淡热 Q_d 。

$$Q_d = (Q_s)n_{02} - (Q_s)n_{01} = BG - EG \quad (11)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_m(1) = \left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_0} \right)_{n_2} = \frac{AD}{CD}$$

切线在纵轴上的截距等于该浓度的微分溶解热。

$$\Delta_{\text{mix}} H_m(2) = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left[\frac{\partial (n_2 Q_s)}{\partial n_2} \right]_{n_1} = Q_s - n_0 \left(\frac{\partial Q_s}{\partial n_0} \right)_{n_2}$$

即

$$\Delta_{\text{mix}} H_m(2) = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 0$$

图 5-1 中曲线 A 点的切线斜率等于该浓度溶液的微分冲淡热。

三、 仪器试剂

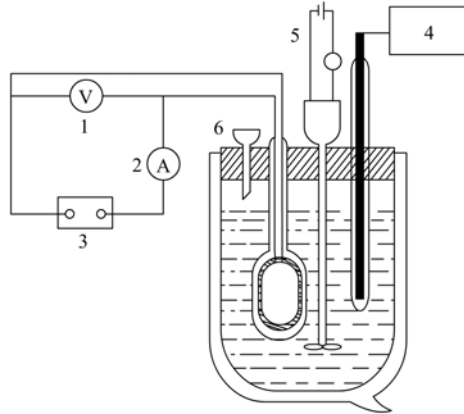


图 5-2 量热器及其电路图

1-伏特计；2-直流毫安表；3-直流稳压电源；4-测温部件 5-搅拌器；6-漏斗

实验装置 1 套(包括杜瓦瓶、搅拌器、加热器、测温部件、漏斗)；直流稳压电源 1 台；直流毫安表 1 只；直流伏特计 1 只；秒表 1 只；干燥器 1 只；研钵 1 只；称量瓶 8 个。

$\text{KNO}_3(\text{A.R.})$ (研细，在 110°C 烘干，保存于干燥器中)。

本实验是采用绝热式测温量热计，它是一个包括杜瓦瓶、搅拌器、电加热器和测温部件等的量热系统。装置及电路图如图 5-2 所示。因本实验测定 KNO_3 在水中的溶解热是一个吸热过程，可用电热补偿法，即先测定体系的起始温度 T ，溶解过程中体系温度随吸热反应进行而降低，再用电加热法使体系升温至起始温度，根据所消耗电能求出热效应 Q 。

$$Q = I^2 R t = U I t$$

式中， I 为通过电阻为 R 的电热器的电流强度(A)； U 为电阻丝两端所加电压(V)； t 为通电时间(s)。

利用电热补偿法，测定 KNO_3 在不同浓度水溶液中的积分溶解热，并通过图解法求出其它三种热效应。

四、实验步骤

- (1) 将 8 个称量瓶编号，在台秤上称量，依次加入干燥好并在研钵中研细的 KNO_3 ，其重量分别为 2.5g、1.5g、2.5g、3.0g、3.5g、4.0g、4.0g 和 4.5g，再用分析天平称出准确数据。称量后将称量瓶放入干燥器待用。
- (2) 在台秤上用杜瓦瓶直接称取 216.2 蒸馏水，按图 5-2 装好量热器。连好线路(杜瓦瓶用前需干燥)。
- (3) 经教师检查无误后接通电源，调节稳压电源，使加热器功率约为 2.25~2.3W，保持电流稳定，开动搅拌器进行搅拌，当水温慢慢上升到比室温水高出 0.5℃时，计算机提示加入样品后立即加入样品，并将残留在漏斗上的少量 KNO_3 全部掸入杜瓦瓶中。记录电压和电流值，在实验过程中要一直搅拌液体，加入 KNO_3 后，温度会很快下降，然后再慢慢上升，待计算机显示的温差值接近起始温差值时，准备加入下一份样品，计算机提示加入样品后立即加入样品，按上述步骤继续测定，直至 8 份样品全部加完为止。记录计算机显示的加热功率和加热时间。
- (4) 测定完毕后，切断电源，打开量热计，检查 KNO_3 是否溶完，如未全溶，则必须重作;溶解完全，可将溶液倒入回收瓶中，把量热计等器皿洗净放回原处。
- (5) 用分析天平称量已倒出 KNO_3 样品的空称量瓶，求出各次加入 KNO_3 的准确重量。

五、注意事项

- (1) 实验过程中要求加热功率值恒定，故不能在实验进行中调节加热功率。
- (2) 实验过程中请勿将程序关闭，否则会导致计算机计时停止。
- (3) 固体 KNO_3 易吸水，故称量和加样动作应迅速。为确保 KNO_3 迅速、完全溶解，在实验前务必研磨到 200 目左右，并在 120℃烘干。
- (4) 整个测量过程要尽可能保持绝热，减少热损失。因量热器绝热性能与盖上各孔隙密封程度有关，实验过程中要注意盖严。

六、数据处理

水质量：216.2g

加热功率：2.271w

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8
样品质量 g	2.5001	1.5357	2.5134	3.0378	3.5154	4.0341	4.0789	4.5165
加热时间 s	423	253	404	478	537	593	579	624

计算结果

1. 每份样品的 Q_s , n_0 :

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8
Q_s (J/mol)	38,840.00	38,458.83	37,862.60	37,312.77	36,714.25	36,016.44	35,357.92	34,719.59
n_0	485.7293	300.8953	185.4184	126.6649	92.6865	70.8659	57.2405	47.1932

n_0 为 80, 100, 200, 300, 400 时 KNO_3 的积分溶解热, 微分溶解热, 微分冲淡热。

n_0	积分溶解热(J/mol)	微分溶解热(J/mol)	微分冲淡热(J/mol)
80	36,435.79	33.4490	33,759.87
100	36,970.97	21.4074	34,830.24
200	38,041.34	5.3518	36,970.97
300	38,398.13	2.3786	37,684.55
400	38,576.53	1.3380	38,041.34

n_0 从 80-100, 100-200, 200-300, 300-400 时 KNO_3 的积分冲淡热。

n_0	80-100	100-200	200-300	300-400
Q_d (J/mol)	535.18	1,070.37	356.79	178.39

文献值:

$$\Delta H_{200}^{291.2K} = 35.38 \text{ kJ/mol (Handbook of Chemistry and Physics, 39}^{\text{th}} \text{ Ed. 1711)}$$

$$\Delta H_{\infty}^{298.2K} = 34.9 \text{ kJ/mol (化学便览, 修订 2 版, 924)}$$

实验六 双液体系气液相图

一、目的要求

- (1) 绘制常压下环己烷-乙醇双液系的 $T-x$ 图，并找出恒沸点混合物的组成和最低恒沸点。
- (2) 掌握阿贝折射仪的使用方法。

二、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融解，称为完全双液系。液体的沸点是指液体的蒸汽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 = 组分数 - 相数 + 2

因此，一个以气-液共存的二组分体系，其自由度为 2。只要任意在确定一个变量，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 x 的关系图。这就是相图。在 $T-x$ 相图上，还有温度、液相组成和气相组成三个变量，但只有一个自由度。一旦设定为某个变量，则其他两个变量必有相应的确定值。

通常，如果液体与拉乌尔定律的偏差不大，在 $T-x$ 图上溶液的沸点介于 A、B 二纯液体的沸点之间见图 6-1(a)。而实际溶液由于 A、B 二组分的相互影响，常与拉乌尔定律有较大偏差，在 $T-x$ 图上就会有最高或最低点出现，这些点称为恒沸点，其相应的溶液称为恒沸点混合物，如图(b)、(c)所示。恒沸点混合物蒸馏时，所得的气相与液相组成相同，因此通过蒸馏无法改变其组成。正偏差很大的体系在 $T-x$ 图上呈现极大值，负偏差很大时则会有极大值。例如， H_2O-HCl 体系的最高恒沸点在 P^0 时为 $108.5^\circ C$ ，恒沸物的组成含 20.242%。

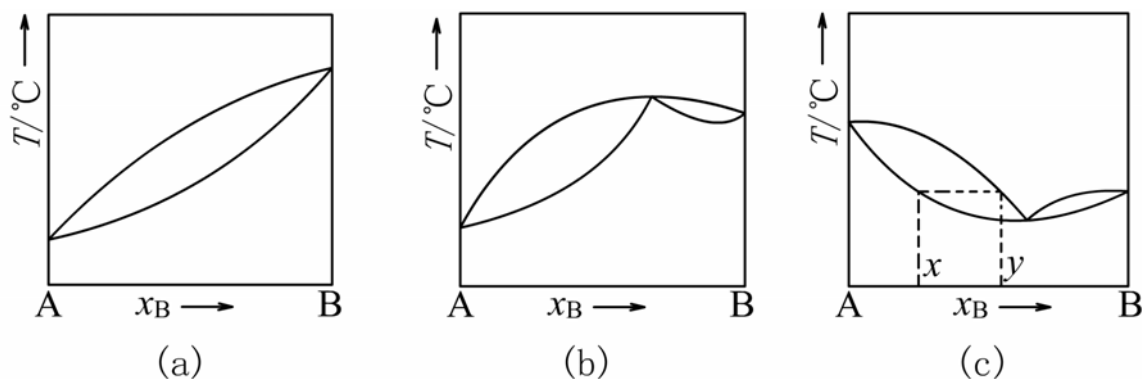


图 6-1 $T-x$ 相图

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。如图 6-2 所示，图中纵轴是温度(沸点) T ，横轴是液体 B 的摩尔分数 x_B (或质量百分组成)。上面一条是气相线，下面一条是液相线，对于某一沸点温度所对应的二曲线上的两个点，就是该温度下气液平衡时的气相点和液相点，其相应的组成可从横轴上获得，即 x 、 y 。

本实验采用回流冷凝的方法绘制环己烷-乙醇体系的 $T-x$ 图。其方法是用阿贝折射仪测定不同组分的体系在沸点温度时气相、液相的折射率，再从折射率-组成工作曲线上查得相应的组成，然后绘制 $T-x$ 图。

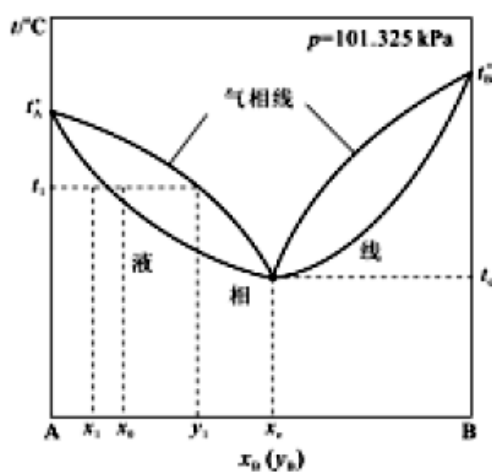


图 6-2 双液系 $T-x$ 相图

三、试剂仪器

(1) 仪器 沸点仪 1 套; 恒温槽 1 台; 阿贝折射仪 1 台; 移液管(1mL)2 支; 量筒 1 只; 滴管 2 支。

(2) 药品 环己烷; 无水乙醇

沸点测定仪: 各种沸点仪的具体构造虽各有特点, 但其设计思想则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。本实验所用的沸点仪如图 6-3 所示。这是一只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象样品。电流经变压器和粗导线通过浸于溶液中的电热丝。这样既可以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。

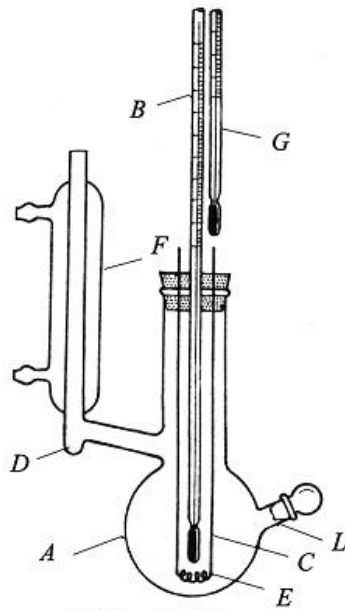


图5-4 沸点仪
 A-盛液容器； B-测量温度计；
 C-小玻璃管； D-小球； E-电热丝
 F-冷凝管； G-温度计； L-支管

图 6-3 沸点测定仪

四、 实验步骤

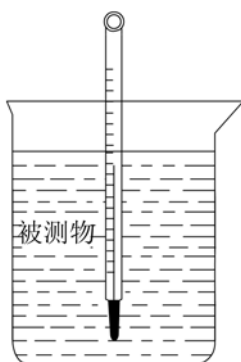
(1) 温度读取

露茎校正 水银温度计有“全浸”和“非全浸”两种。非全浸式水银温度计常刻有校正时浸入量的刻度，在使用时若室温和浸入量均与校正时一致，所示温度是正确的。

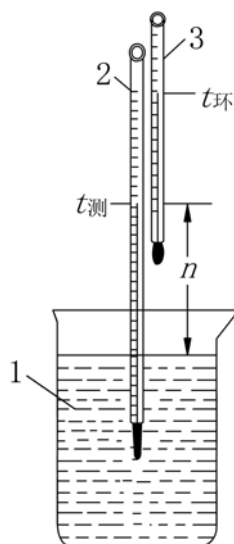
全浸式水银温度计使用时应当全部浸入被测体系中，如图所示，达到热平衡后才能读数。全浸式水银温度计如不能全部浸没在被测体系中，则因露出部分与体系温度不同，必然存在读数误差，因此必须进行校正。这种校正称为露茎校正。如图所示，校正公式为：

$$\Delta t = \frac{kn}{1 - kn} (t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$$

式中， $\Delta t = t_{\text{实}} - t_{\text{测}}$ 为读数校正值； $t_{\text{实}}$ 为温度的正确值； $t_{\text{测}}$ 为温度计的读数； $t_{\text{环}}$ 为露出待测体系外水银柱的有效温度(从放置在露出一半位置处的另一支辅助温度计读出)； n 为露出待测体系外部的的水银柱长度，称为露茎高度，以温度差值表示。 k 为水银相对于玻璃的膨胀系数，使用摄氏度时， $k=0.00016$ ，上式中 $kn \ll 1$ ，所以 $\Delta t \approx kn(t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$



全浸式水银温度计的使用



温度计露茎校正：1-被测体系； 2-测量温度计； 3-辅助温度计

图 6-4 露茎温度校正

压力校正

在 p° 下测得的沸点称为正常沸点。通常外界压力并不恰好等于 101.325kPa，因此，应对实验测得值作压力校正。校正式系从特鲁顿（Trouton）规则及克劳修斯—克拉贝龙（Clausius—Clapeyron）方程推导而得：

$$\Delta t_{\text{压}} = \frac{t}{10} \cdot \frac{101325 - P}{101325}$$

式中： $\Delta t_{\text{压}}$ ：由于压力不等于 101.325kPa 而带来的误差； t ：实验测得的沸点； P ：实验条件下的大气压。

经校正后的体系正常沸点应为

$$t_{\text{沸}} = t_A + \Delta t_{\text{压}} + \Delta t_{\text{露}}$$

(2) 实验操作

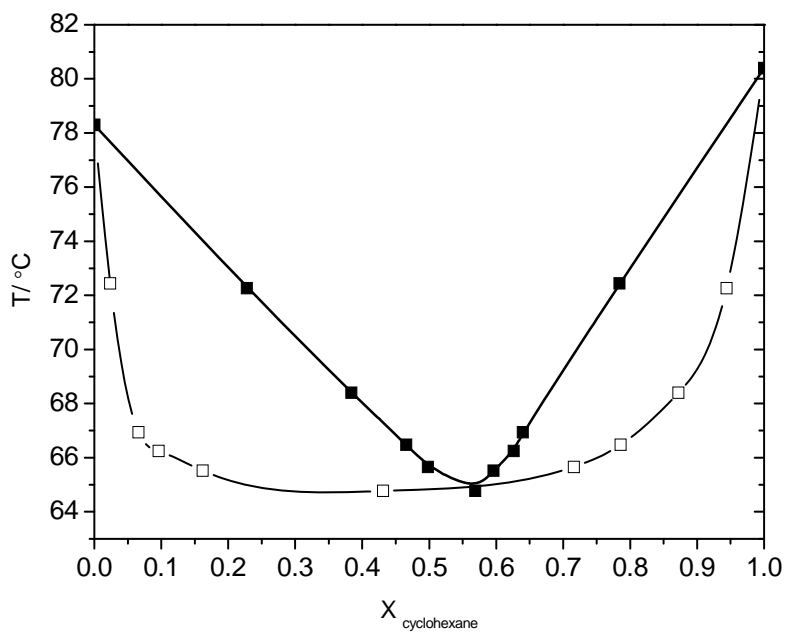
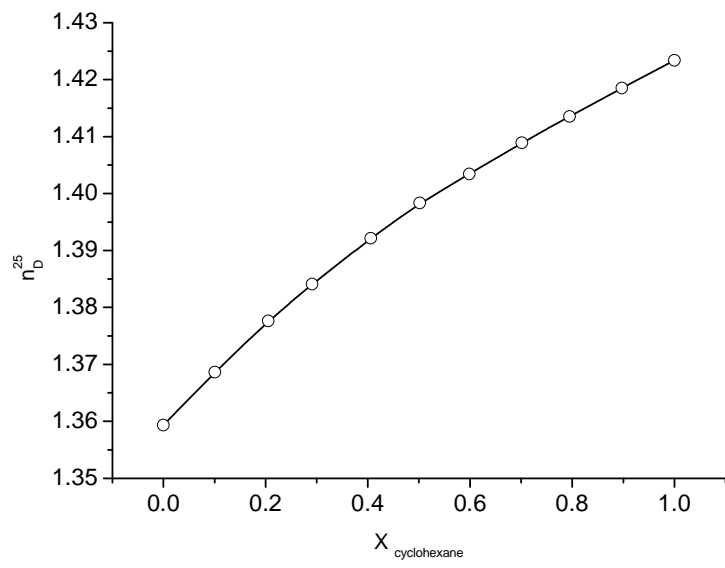
装好仪器，在已洗净烘干的蒸馏瓶内加入 30cm³ 环己烷，向蒸馏瓶内加入 0.5cm³ 乙醇，冷凝管中通入冷水。接通电源加热蒸馏瓶中的水使温度升高并沸腾。待温度稳定后，记下温度。切断电源，用两支洁净干燥的滴管分别取出馏出液储槽内的液体和蒸馏瓶内的母液，立即用阿贝折射仪测定其折光率(重复三次，取其平均值)。然后向蒸馏瓶内再加入 0.5cm³ 乙醇，按前述方法测定沸点及气液两相的折光率。再依次加入 2, 3cm³ 乙醇，作同样实验(加液均用移液管进行)。

上述实验结束后，将母液放入回收瓶内。用少量乙醇洗涤蒸馏瓶。待其冷却至室温后，注入 30cm³ 乙醇，然后按前述方法测定依次测定加入 0.5, 2, 3, 5cm³ 环己烷，测定其沸点。分别测定它们的沸点及气液相样品的折射率。

五、实验注意事项

- (1) 电阻丝不能露出液面，一定要将被测液体浸没，否则通电加热会引起有机液体燃烧。
- (2) 通过电流不能太大，只要能使待测液体沸腾即可，过大会引起待测液体（有机化合物）的燃烧或烧断电阻丝。
- (3) 一定要使体系达到气、液平衡，即温度读数恒定不变。
- (4) 只能在停止通电加热后才能取样分析。
- (5) 使用阿贝折光仪时，棱镜上不能触及硬物（如滴管），擦棱镜时需用擦镜纸。
- (6) 实验过程中必须在冷凝管中通入冷却水，以使气相全部冷凝。
- (7) 由于整个体系并非绝对恒温，气、液两相的温度会有少许差别，因此沸点仪中，温度计水银球的位置应一半浸在溶液中，一半露在蒸气中。并随着溶液量的增加要不断调节水银球的位置。
- (8) 在每一份样品的蒸馏过程中，由于整个体系的成分不可能保持恒定，因此平衡温度会略有变化，特别是当溶液中两种组成的量相差较大时，变化更为明显。为此每加入一次样品后，只要待溶液沸腾，正常回流 1~2min 后，即可取样测定，不宜等待时间过长。
- (9) 每次取样量不宜过多，取样时毛细滴管一定要干燥，不能留有上次的残液，气相部分的样品要取干净。
- (10) 应注意防止闪蒸现象、精馏现象及暴沸现象。

六、数据处理



x 环己烷	y 环己烷	沸点
--------------	--------------	----

0	0	78.3
0.024	0.228	72.44
0.066	0.384	66.94
0.096	0.466	66.24
0.162	0.498	65.52
0.431	0.569	64.77
0.716	0.596	65.66
0.786	0.626	66.48
0.872	0.64	68.4
0.944	0.784	72.26
1	1	80.4

文献值：

乙醇沸点 78.3℃，环己烷沸点 80.8℃，恒沸点 64.8℃，恒沸组成 $x_{\text{环己烷}}=0.565$ (蔡显鄂，物理化学实验（第二版）[M]北京，高等教育出版社，1993)

实验七 二组分固-液相图的绘制

一、实验目的

1. 了解固-液相图的基本特点。
2. 用热分析法测绘 Sn-Bi 二组分金属相图。
3. 掌握热电偶测量温度的原理及校正方法。

二、实验原理

相图就是通过图形来描述多相平衡体系的宏观状态与温度、压力及组成的相互关系，具有重要的生产实践意义。

对于二组分体系， $C=2$ ， $f=4-\Phi$ 。由于我们所讨论的体系至少有一个相，所以自由度最多为 3。即二组分体系的状态可以由三个独立变量所决定，这三个变量通常为温度、压力及组成，所以二组分体系的状态图要用具有三个坐标的立体图来表示。由于立体图在平面纸上表示起来很不方便，因此我们一般固定一个变量，如压力，得到一个两个变量的状态图。在二组分体系中，温度-组成(T-x)图表示体系状态与组成之间的相互关系。

测绘金属相图常用的实验方法是热分析法，其原理是将一种金属或合金熔融后，使之均匀冷却，每隔一定时间记录一次温度。表示温度与时间关系的曲线叫步冷曲线。当熔融体系在均匀冷却过程中无相变化时，其温度将连续均匀下降得到一光滑的冷却曲线；当体系内发生相变时，则因体系产生之相变热与自然冷却时体系放出的热量相抵偿，冷却曲线就会出现转折或水平线段，转折点所对应的温度，即为该组成合金的相变温度。利用冷却曲线所得到的一系列组成和所对应的相变温度数据，以横轴表示混合物的组成，纵轴上标出开始出现相变的温度，把这些点连接起来，就可绘出相图。邻-、对硝基氯苯的相图见图 7-1 所示，步冷曲线具有图 7-2 所示的形状。

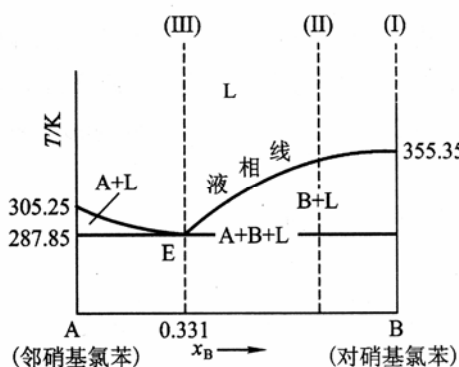


图 7-1 简单低共熔点固-液相图

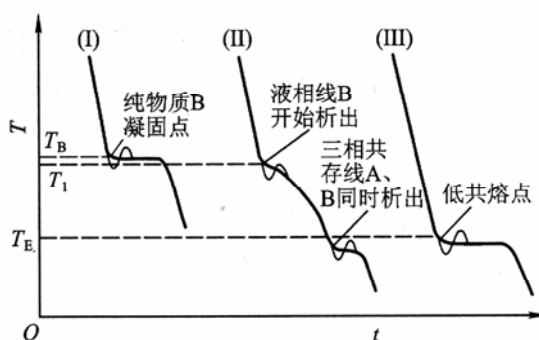


图 7-2 步冷曲线示意图

用热分析法测绘相图时，被测体系必须时时处于或接近相平衡状态，因此必须保证冷却速度足够慢才能得到较好的效果。此外，在冷却过程中，一个新的固相出现以前，常常发生过冷现象，轻微过冷则有利于测量相变温度；但严重过冷现象，却会使折点发生起伏，使相变温度的确定产生困难。见图 7-3。遇此情况，可反向延长不冷曲线下段与段相交，交点即为相变温度。

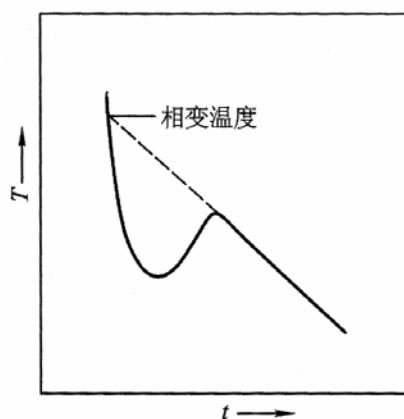


图 7-3 过冷现象对转折点的影响及相变温度的确定

三、仪器 药品

10A 型 金属相图加热装置	1 台	不锈钢样品管	5 支
JX-3D 金属相图测量装置	1 台	PC 机	1 台
Sn(化学纯)		Pb(化学纯)	
石腊油		石墨粉	

四、实验步骤

1. 样品配制

在五个样品管中分别加入 Sn100、70、42、20、0g，在分别加入 Bi0、30、58、80、100g。称量准确至 0.1g。样品上分别加入少量石墨粉。

2. 绘制步冷曲线

(1) 将样品管放入加热装置的加热孔中，在样品管中插入热电偶，将加热装置的加热孔选择旋钮旋至要测的样品管所在的位置。

(2) 通过测量装置设定待测样品的最高加热温度。推荐值见表 7-1。

表 7-1 各样品最高加热温度推荐值

样品	Sn	30%Bi	58%Bi	80%Bi	Bi
推荐加热温度/°C	240	240	150	260	280

(3) 在计算机上运行“金属相图(步冷曲线)测绘程序”，设定连接串口，使计算机能实时接受测量装置传来的数据。

(4) 设定好步冷曲线的横、纵坐标，开始数据采集。

(5) 按下测量装置上的“加热”键，程序开始绘制样品的温度-时间曲线。

(6) 样品的温度到达设定的最高加热温度后，测量装置自动停止为加热装置供电。此时可以开启加热装置上的散热风扇，加快降温速度。在降温过程中，要保持样品管的降温条件不变。

(7) 降温完成后，将绘制好的温度-时间曲线打印。

(8) 依次完成 Sn、30%Bi、58%Bi、80%Bi、Bi 步冷曲线的测绘。

五、数据处理

(1) 找出各步冷曲线中拐点和平台对应的温度值，列表记录。

(2) 根据各样品的组成及其相应相变温度，绘制 Sn-Bi 相图。

实验八 紫外分光光度计测定萘在硫酸铵水溶液中的活度系数

一、目的要求

- (1) 了解紫外分光光度法测定萘在硫酸铵水溶液中活度系数的基本原理。
- (2) 用紫外分光光度计测定萘在硫酸铵水溶液中的活度系数。
- (3) 了解和初步掌握紫外分光光度计的使用方法。

二、实验原理

化合物分子内电子能级的跃迁发生在紫外及可见区的光谱称为电子光谱或紫外-可见光谱。通常紫外-可见分光光度计的测量范围在 200~400nm 的紫外区及 400~1000nm 的可见区及部分红外区。

许多有机物在紫外光区具有特征的吸收光谱,而对具有 π 键电子及共轭双键的化合物特别灵敏,在紫外光区具有强烈的吸收。

因萘的水溶液符合朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,可用三个不同波长($\lambda=267\text{nm}$, $\lambda=275\text{nm}$, $\lambda=283\text{nm}$) 的光,以水作参比,测定不同相对浓度的萘水溶液的吸光度,以吸光度对萘的相对浓度作图,得到三条通过零点的直线。

$$A_0 = kC_0l \quad (1)$$

式中, A_0 为萘在纯水中的吸光度; C_0 为萘在纯水中的溶液浓度; l 为溶液的厚度; k 为吸光系数。

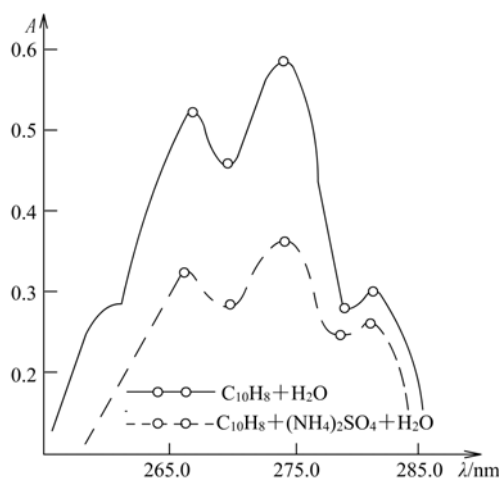


图 8-1 萘-硫酸铵水溶液吸收光谱

对于萘的盐水溶液，用相同的波长进行测定，并绘制 $A-\lambda$ 曲线，即可确定吸收峰位置(见图 8-1)。

从图 8-1 可以看出，萘在水溶液中和盐水溶液中，都是在 $\lambda=267\text{nm}$ 、 275nm 、 283nm 处出现吸收峰，吸收光谱几乎相同。说明盐(硫酸铵)的存在并不影响萘的吸收光谱。两种溶液中的消光系数是一样的。则

$$A=kCl \quad (2)$$

式中， A 为萘在盐水溶液中的吸光度； C 为萘在盐水中的浓度。

把盐加入饱和的非电解质水溶液，非电解质的溶解度就起变化。如果盐的加入使非电解质的溶解度减小(增加非电解质的活度系数)，这个现象叫盐析，反之叫盐溶。

早在 1889 年 Setschenon 提出了盐效应经验公式

$$\lg \frac{C_0}{C} = KC_s \quad (3)$$

式中， K 为盐析常数； C_s 为盐的浓度(单位： $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)。如果 K 是正值，则 $C_0 > C$ ，这就是盐析作用；如果 K 是负值，则 $C_0 < C$ ，这就是盐溶作用。

当纯的非电解质和它的饱和溶液成平衡时，无论是在纯水或盐溶液里，非电解质的化学势是相同的。

$$a = \gamma C = \gamma_0 C_0 \quad (4)$$

式中， γ 、 γ_0 为活度系数。

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma_0} = \lg \frac{C_0}{C} = KC_s \quad (5)$$

通过测定萘水溶液的吸光度与萘盐水溶液的吸光度就可以求出活度系数。

本实验是用不同浓度的硫酸铵盐溶液测定萘在盐溶液中的活度系数，了解萘在水中的溶解度随硫酸铵的浓度增加而下降的趋势，硫酸铵对萘起盐析作用。

三、仪器试剂

紫外分光光度计 1 台；容量瓶(50mL，6 只、25mL 3 只)；锥形瓶(25mL，6 只)；刻度移液管(25mL，1 支、10mL，1 支)。

萘(A.R.)；硫酸铵(A.R.)。

四、实验步骤

(1) 溶液配制

a. 在 25°C 下制备萘在纯水中的饱和溶液 100mL。然后取 3 只 25mL 容量瓶，分别配制相对浓度为 0.75、0.5、0.25 三个不同浓度的萘水溶液。

b. 取 6 只 50mL 的容量瓶配制 $1.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $0.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的硫酸铵溶液；然后将每份溶液倒出一半至 25mL 锥形瓶中，加入萘使成为相应盐溶液浓度的饱和萘水盐溶液。

(2) 光谱测定

a. 用 5mL 饱和萘水溶液与 5mL 水混合，以水作为参比液，测定 $\lambda=260\sim 290\text{nm}$ 间萘的吸收光谱。

用 5mL 饱和萘水溶液与 5mL $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸铵溶液混合，用 5mL 水加 5mL($1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 硫酸铵溶液为参比液，测定 $\lambda=260\sim 290\text{nm}$ 间萘的吸收光谱。

b. 以水作为参比液，分别用 $\lambda=267\text{nm}$ 、 275nm 、 283nm 的光测定不同相对浓度的萘水溶液的吸光度。

c. 用同浓度的硫酸铵水溶液作为参比液，在 $\lambda=267\text{nm}$ 、 275nm 、 283nm 波长处分别测定不同浓度的饱和萘-硫酸铵水溶液的吸光度。

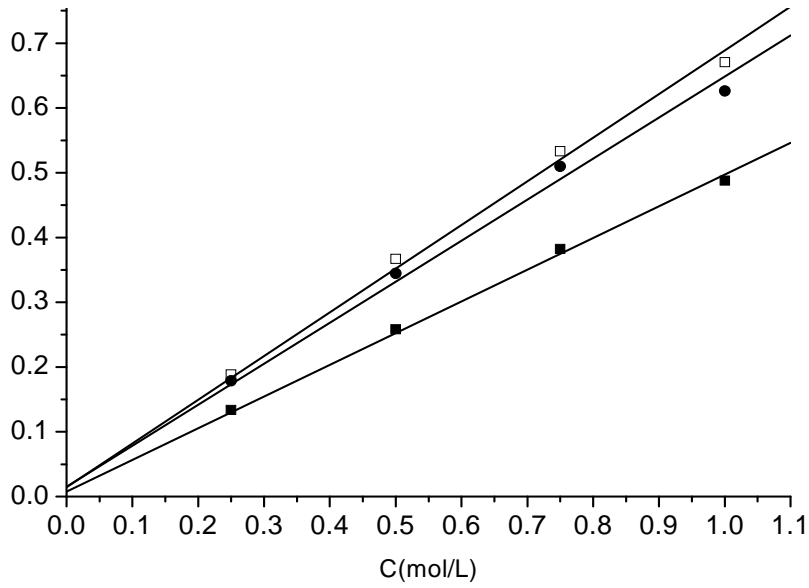
五、注意事项

(1) 本实验所用试剂萘和硫酸铵纯度要求较高，可以通过再结晶处理，提高试剂纯度，满足实验需要。

(2) 萘水饱和溶液和萘的盐水饱和溶液的饱和度一定要充分，可以通过振荡器，使其充分饱和。

六、数据处理

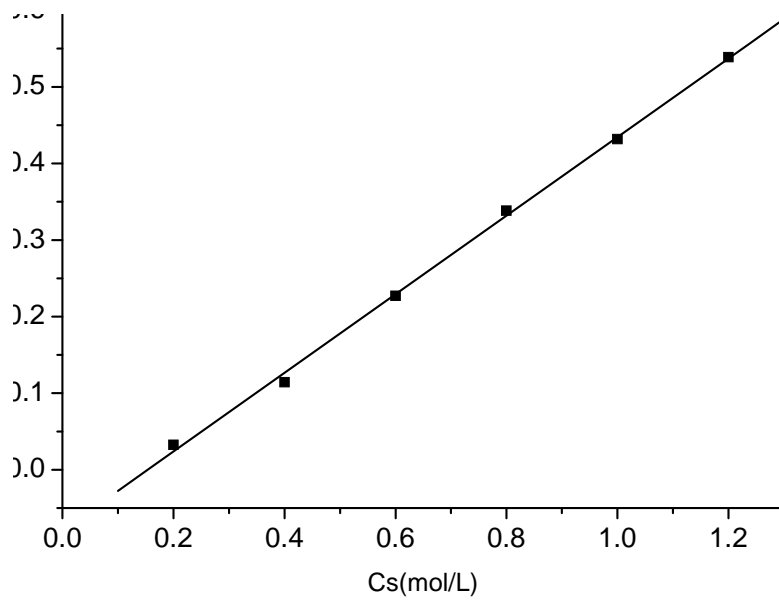
(1) 根据所得不同浓度萘水溶液的吸光度值对萘溶液的相对浓度作图，得三条通过零点的直线，求出吸光系数 k 。



(284: $y = 0.00757 + 0.48967x$, $R = 0.99917$; 276: $y = 0.0147 + 0.67433x$, $R = 0.9983$; 266: $y = 0.01523 + 0.63327x$, $R = 0.99741$)

相对浓度 \ 波长	266	276	284
0.25	0.179	0.189	0.134
0.5	0.345	0.367	0.258
0.75	0.509	0.533	0.382
1.0	0.626	0.671	0.489
k	0.63327	0.67433	0.48967

(2) 根据测得不同浓度的硫酸铵饱和萘溶液的吸光度计算出一系列活度系数 γ 值 (γ_0 作为 1), 以 $\lg\gamma$ 对硫酸铵溶液的相应浓度作图, 应呈直线关系。



盐浓度(mol/L)	萘浓度(mol/L)	lg γ
0.2	0.92742	0.03272
0.4	0.76867	0.11426
0.6	0.59275	0.22713
0.8	0.45871	0.33846
1.0	0.36983	0.432
1.2	0.2893	0.53865

(3) 从图上求出极限盐效应常数 K 。

直线拟合结果: $y = -0.07888 + 0.51346x$, $R = 0.99923$

$K = -0.07888$ 。

实验九 原电池电动势的测定及其应用

一、目的要求

1. 测定 Cu-Zn 原电池的电动势及 Cu、Zn 电极的电极电势。
2. 学会一些电极的制备和处理方法。
3. 掌握数字示电位差计的测量原理和正确使用方法。

二、基本原理

凡把化学能转变为电能的装置称为化学电源(或电池、原电池)。电池是由两个电极和连通两个电极的电解质溶液组成的。如图 9-1 所示。

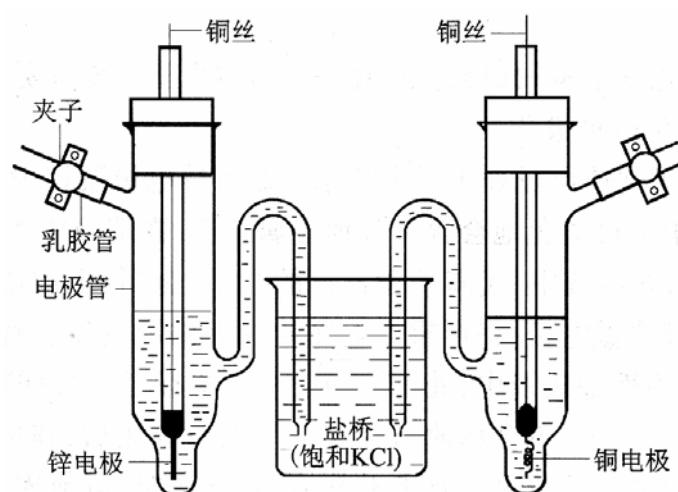


图 9-1 电池装置示意图

把 Zn 片插入 ZnSO_4 溶液中构成 Zn 电极，把 Cu 片插在 CuSO_4 溶液中构成 Cu 电极。用盐桥(其中充满电解质)把这两个电极连接起来就成为 Cu-Zn 电池。可逆电池应满足如下条件:

- (1) 电池反应可逆，亦即电池电极反应可逆。
- (2) 电池中不允许存在任何不可逆的液接界。
- (3) 电池必须在可逆的情况下工作，即充放电过程必须在平衡态下进行，亦即允许通过电池的电流为无限小。

因此在制备可逆电池、测定可逆电池的电动势时应符合上述条件，在精确度不高的测量中，常用正负离子迁移数比较接近的盐类构成“盐桥”来消除液接电位。用电位差计测量电动势也可满足通过电池电流为无限小的条件。

在电池中，每个电极都具有一定的电极电势。当电池处于平衡态时，两个电极的电极电势之差就等于该可逆电池的电动势，按照我们常采用的习惯，规定电池的电动势等于正、负电极的电极电势之差。即：

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (1)$$

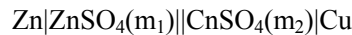
式中： E 是原电池的电动势。 φ_+ 、 φ_- 分别代表正、负极的电极电势。其中：

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{\text{氧化}}}{\alpha_{\text{还原}}} \quad (2)$$

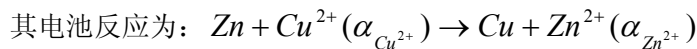
$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{\text{氧化}}}{\alpha_{\text{还原}}} \quad (3)$$

在式(2)、(3)中： φ_+ 、 φ_- 分别代表正、负电极的标准电极电势。 $R=8.134\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。 T 是绝对温度。 Z 是反应中得失电子的数量。 $F=96500\text{C}$ ，称法拉第常数。 $\alpha_{\text{氧化}}$ 为参与电极反应的物质的还原态的活度。

对于 Cu-Zn 电池，其电池表示式为：



$$\text{其电极反应为：} \begin{cases} \text{负极反应：} & \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\alpha_{\text{Zn}^{2+}}) + 2e \\ \text{正极反应：} & \text{Cu}^{2+} (\alpha_{\text{Cu}^{2+}}) + 2e \rightarrow \text{Cu} \end{cases}$$



$$\text{其电动势为：} E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} \quad (4)$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (5)$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (6)$$

在式 5 和 6 中， Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的活度可由其浓度 m_i 和相应电解质溶液的平均活度系数 γ_{\pm} 计算出来。

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = m_2 \gamma_{\pm} \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = m_1 \gamma_{\pm} \quad (8)$$

如果能由实验确定出 $E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}$ 和 $E = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}$ 则其相应的标准电极电势 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0$ 和 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0$ 即可被确定。

怎样测定 Cu 电极和 Zn 电极的电极电势呢？既然电池的电动势等于正、负极的电极电势之差，那么我们可以选择一个电极电势已经确知的电极，如 Ag-AgCl 电极，让它与 Cu 电极组成电池该电池的电动势为：

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}} \quad (9)$$

因为电动势 E 可以测量， $\varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}}$ 已知，所以 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}$ 可以被确定，进而可由式 5 求出 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^0$ 。

用同样方法可以确定 Zn 电极的电极电势 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}$ ，Zn 和标准电极电势 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0$ ，让 Zn 电极与 Ag-AgCl 电极组成电池 $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(m_1)||\text{KCl}(1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{AgCl}-\text{Ag}$ 。该电池的电动势为：

$$E = \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} \quad (10)$$

测量 E， $\varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}}$ 已知，可以确定，进而可由 6 式求出 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0$ 。

本实验测得的是实验温度下的电极电势 φ_T 和标准电极电势 φ_T^0 ，为了比较方便起见，(和附录中所列出的 φ_{298}^0 比较)，可采用下式求出 298K 时的标准电极电势 φ_{298}^0 ，即

$$\varphi_T^0 = \varphi_{298}^0 + \alpha(T - 298) + \frac{1}{2}\beta(T - 298)^2 \quad (11)$$

式中 α 、 β 为电池中电极的温度系数。对 Cu-Zn 电池来说：

Cu 电极： $\alpha = 0.016 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $\beta = 0$

Zn 电极： $\alpha = 0.0100 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $\beta = 0.62 \times 10^{-6} \text{V} \cdot \text{K}^{-2}$

三、 仪器 试剂

数字电位差计

精密稳压电源

甘汞电极

Cu、Zn 电极

0.1mol·L⁻¹ZnSO₄ 溶液

0.1 mol·L⁻¹CuSO₄ 溶液

0.01 mol·L⁻¹CuSO₄ 溶液

饱和 KCl 溶液

稀硫酸

镀铜溶液

四、实验步骤

1、制备电极

(1) Zn 电极:

取一锌条(或 Zn 片)放在稀硫酸中,浸数秒钟,以除去锌条上可能生成的氧化物,之后用蒸馏水冲洗,再浸入饱和硝酸亚汞溶液中数秒钟,使其汞齐化,用镊子夹住滤纸擦试 Zn 条,使 Zn 条表面有一层均匀的汞齐。最后用蒸馏水洗净之。ZnSO₄ 的电极管内即为 Zn 电极。把处理好的锌电极插入清洁的电极管内并塞紧,将电极管的虹吸管管口插入盛有 0.1mol·L⁻¹ZnSO₂ 溶液的小烧杯内,用针管或吸气球自支管抽气,将溶液吸入电极管至高出电极约 1cm,停止抽气,旋紧夹子。电极的虹吸管内(包括管口)不可有气泡,也不能有漏液现象。将 Zn 极汞齐化的目的是使该电极具有稳定的电极电位,因为汞齐化能消除金属表面机械应力不同的影响。

(2) Cu 电极:

取一粗 Cu 棒(或 Cu 片),放在稀 H₂S O₄ 中浸泡片刻,取出用蒸馏水冲洗,把它放入镀 Cu 池内作阴极。另取一 Cu 丝或 Cu 片,作阳极进行电镀。电镀的线路如图 9-2 所示。

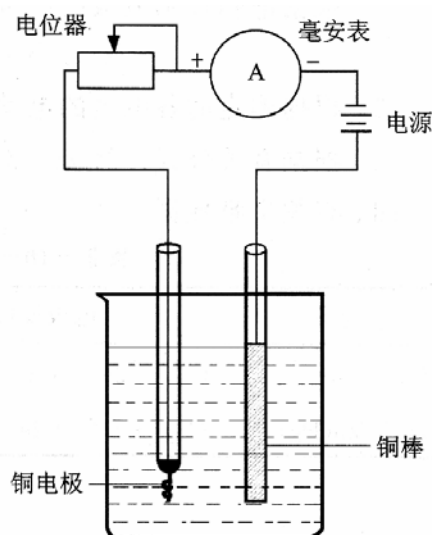


图 9-2 制备电极的电镀装置

调节滑线电阻,使阴极上的电流密度为 10mA·cm⁻²(电流密度是单位面积上的电流强度)。电流密度过大,会使镀层质量下降。电镀 1h 左右,取出阴极,用蒸馏水洗净,分别插入盛有 0.1mol·L⁻¹CuSO₄ 和 0.01mol·L⁻¹ 的电极管内即成两个 Cu 电极,和 Zn 电极采用同样的

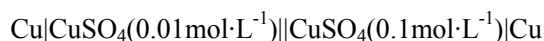
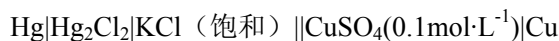
方法装配电极。

2. 电池组合

按图 9-1 所示，将饱和 KCl 溶液注入 50mL 的小烧杯内作为盐桥，将上面制备的锌电极的虹吸管置于小烧杯内并与 KCl 溶液接触，再放入饱和甘汞电极，即成下列电池：



同法分别组成下列电池进行测量：



3. 电动势的测量

- (1) 按照电位差计电路图，接好电动势测量线路。
- (2) 根据标准电池的温度系数，计算实验温度下的标准电池电动势。以此对电位差计进行标定。
- (3) 分别用数字式电位差计测定以上 4 个电池的电动势。

五、数据处理

1. 根据饱和甘汞电极的电极电势温度校正公式，计算实验温度下的电极电势：

$$\varphi_{SCE}/\text{V}=0.2415-7.61\times 10^{-4}(\text{T}/\text{K}-298)$$

2. 根据测定的各电池的电动势，分别计算铜、锌电极的 φ_T ， φ_T^θ ， φ_{298}^θ 。
3. 根据有关公式计算 Zn-Cu 电池的理论电动势 $E_{理}$ 并与实验值 $E_{实}$ 进行比较。

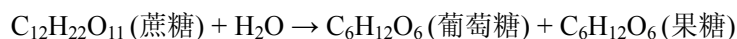
实验十 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数

一、目的要求

1. 了解旋光仪的基本原理，掌握旋光仪的使用方法。
2. 了解反应物浓度和旋光度之间的关系。
3. 测定蔗糖转化反应的速率常数和半衰期。

二、基本原理

蔗糖转化的反应式为：



在纯水中此反应的速度极慢，通常需要在 H^+ 催化作用下进行，该反应为二级反应。但是由于水是大量存在的，尽管有部分水分子参加了反应，但仍可认为在反应过程中水的浓度是恒定的，而 H^+ 起催化作用，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表达式如下：

$$-dc/dt=kc$$

积分可得：

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

式中： c 为反应时间为 t 时的反应物浓度， c_0 是反应物起始浓度， k 是反应速率常数。

当 $c=1/2 c_0$ 时，时间 t 可用 $t_{1/2}$ 表示，即反应的半衰期：

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693 / k$$

可以看出， $\ln c$ 对 t 作图，为一直线，直线的斜率为反应速率常数 k 。若要直接测量不同时刻的反应物浓度，非常困难。但蔗糖及其转化产物都有旋光性，而且旋光能力不同。故可以利用系统在反应过程中旋光度的变化来度量反应的进程。

测量旋光性所用的仪器称为旋光仪。溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质的旋光能力、溶剂性质、溶液的浓度、样品管长度、光源及温度等均有关系。

物质的旋光能力用比旋光度来度量：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c_A}$$

式中 $[\alpha]_D^{20}$ 右上角的“20”表示实验时温度为 20°C ，D 是指旋光仪所采用的钠灯光源 D

线的波长(即 589 nm), α 为测得的旋光度($^{\circ}$), l 为样品管长度(dm), c_A 为浓度(g/100mL)。

作为反应物的蔗糖是右旋性物质, 其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 66.6^{\circ}$; 生成物中葡萄糖也是右旋性物质, 其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^{\circ}$; 但果糖是左旋性物质, 其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -91.9^{\circ}$ 。由于生成物中果糖的左旋性比葡萄糖右旋性大, 所以生成物呈现左旋性质。因此随着反应的进行, 体系的右旋角不断减小, 反应至某一瞬间, 体系的旋光度可恰好等于零, 而后就变成左旋, 直至蔗糖完全转化, 这时左旋角达到最大值 α_{∞} 。

设体系最初的旋光度为:

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

最终旋光度为:

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

时间为 t 时:

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

可得:

$$c_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\beta_{\text{反}} - \beta_{\text{生}}} = \beta'(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$$

$$c = \frac{\alpha_t - \alpha_{\infty}}{\beta_{\text{反}} - \beta_{\text{生}}} = \beta'(\alpha_t - \alpha_{\infty})$$

联立可解得:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$$

显然, 如以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 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 。

三、仪器 试剂

旋光仪	移液管
恒温槽	锥形瓶
HCl 溶液 ($2.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	葡萄糖 (A.R.)

四、实验步骤

1. 配置蔗糖溶液

恒温水浴调至反应温度 25°C，将高温槽调至 55°C。称取 5g 蔗糖，放入锥形瓶中。加入 25ml 蒸馏水，摇震，使之完全溶解。另一个锥形瓶中加入 25 命令 HCl 溶液。两个锥形瓶加塞，至于 25°C 的恒温水浴中恒温 10min 以上。

2. 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。校正时，先洗净样品管，将管的一端加上盖子，并由另一端向管内灌满蒸馏水，在上面形成一凸面，然后盖上玻璃片和套盖，玻璃片紧贴于旋光管，此时管内不应有气泡存在。必须注意旋紧套盖时，一只手握住管上的金属鼓轮，另只一手旋套盖，不能用力太猛，以免压碎玻璃片。然后用吸滤纸将管外的水擦干，再用擦镜纸将样品管两端的玻璃片擦净，放入旋光仪的光路中。按下零点校正按钮。

3. 反应过程的旋光度测定

将恒温好的 HCl 溶液倒入蔗糖溶液中，同时记下时间，来回倒三、四次，使之均匀后，立即用少量反应液荡洗旋光管两次，然后将反应液装满旋光管，旋上套盖，放进已预先恒温的旋光仪内，测量各时间的旋光度。（注意：荡洗和装样只能用去一半左右的反应液。）要求在反应开始后 2min 内测定第一个数据。以后每间隔 5min 测量一次。共测 13 个数据。

在此期间，将剩余的另一半反应液置于 50~60°C 的水浴内温热待用。

4. α_{∞} 的测量

将已在水浴内温热 50min 的反应液取出，冷至实验温度下测定旋光度。在 10~15min 内，读取 5~7 个数据，如在测量误差范围内，则取其平均值，即为 α_{∞} 值。

五、数据处理

1. 分别将在两个不同温度下反应过程中所测得的旋光度 α_t 与对应时间 t 列表，作出 α_t —t 曲线图。

2. 别从两条 α_t —t 曲线上 10~40min 的区间内，等间隔取 8 个 (α_t —t) 数组，并通过计算，以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对 t 作图可得一直线，从直线斜率可求得反应速率常数 k，并计算反应半衰期 $t_{1/2}$ 。

实验十一 丙酮碘化反应的速率方程

一、目的要求

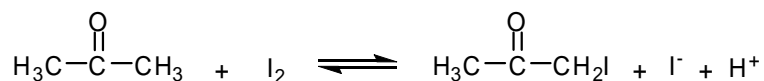
1. 掌握用孤立法确定反应级数的方法。
2. 测定酸催化作用下丙酮碘化反应的速率常数。
3. 加深对复杂反应特征的理解。

二、基本原理

大多数化学反应是由若干个基元反应组成的。这类复杂反应的反应速率和反应物活度之间的关系大多不能用质量作用定律预示。以实验方法测定反应速率和反应物活度的计量关系，是研究反应动力学的一个重要内容。对复杂反应，可采用一系列实验方法获得可靠的实验数据，并据此建立反应速率方程式，以其为基础，推测反应的机理、提出反应模式。

孤立法是动力学研究中常用的一种方法。设计一系列溶液，其中只有某一物质的浓度不同，而其他物质的浓度均相同，借此可以求得反应对该物质的级数。同样亦可得到各种作用物的级数，从而确立速率方程。

本实验以丙酮碘化为例，说明如何应用孤立法和稳定态近似条件来推得速率方程以及可能的反应机理。丙酮碘化反应是一个复杂反应，其反应式为：



实验表明，反应的速率几乎与卤素的种类及其浓度无关，但却与溶液中的丙酮和氢离子浓度密切相关。实际上，在一定浓度范围内，通常可以用物质的浓度替代活度表示某一物质对反应速率的影响。假设该反应的反应速率方程为：

$$-\frac{dc_{\text{碘}}}{dt} = kc_{\text{丙}}^x c_{\text{酸}}^y c_{\text{碘}}^z$$

式中 x、y、z 分别代表丙酮、氢离子和碘的反应级数。将该式取对数得：

$$\lg\left(-\frac{dc_{\text{碘}}}{dt}\right) = \lg k + x \lg c_{\text{丙}} + y \lg c_{\text{酸}} + z \lg c_{\text{碘}}$$

在上述三种物质中，首先固定其中两种物质的浓度，配制出第三种物质浓度不同的一系列溶液。如此，反应速率只是该物质浓度的函数。以 $\lg(-dc_{\text{碘}}/dt)$ 对该组分浓度的对数作图，所得直线的斜率即为该物质在此反应中的反应级数。同理，可以得到其他两个物质的反应级

数。

碘在可见光区有一个很宽的吸收带，因此可以方便地用分光光度计测定反应过程中碘浓度随时间变化的关系。按照比尔（Beer）定律：

$$A = \lg T = \lg(I/I_0) = -abc_{\text{碘}}$$

式中 A 为吸光度，T 为透光率，I 和 I_0 分别为某一定波长的光线通过待测溶液和空白溶液后的光强，a 为吸光系数，b 为样品池光径长度。以 A 对时间 t 作图，其斜率应为 $a \cdot b \cdot (-dc_{\text{碘}}/dt)$ 。如已知 a 和 b，则可计算出反应速率。

若 $C \approx C_{\text{酸}} \gg C_{\text{碘}}$ ，可以发现 A 值对 t 的关系图为一曲线。显然只有当 $-dc_{\text{碘}}/dt$ 不随时间而改变时，该直线关系才能成立。这也就意味着，反应速率与碘的浓度无关，从而可得知丙酮碘化反应对碘的级数为零。

本实验选定丙酮的浓度范围为 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氢离子浓度为 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，碘的浓度为 $0.0001 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应过程中可认为 $c_{\text{丙酮}}$ 和 $c_{\text{酸}}$ 保持不变，又因 $z=0$ ，可得：

$$c_{\text{碘}1} - c_{\text{碘}2} = kc_{\text{丙酮}}^x c_{\text{酸}}^y (t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{A_2 - A_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{ab} \cdot \frac{1}{c_{\text{丙酮}}^x c_{\text{酸}}^y}$$

三、仪器 试剂

722 型光栅分光光度计	超级恒温水浴
容量瓶（100 mL）	移液管（5mL，刻度）
烧杯（50 mL）	丙酮溶液（ $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）
盐酸溶液（ $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）	碘溶液（ $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）

四、实验步骤

1. 打开 722 分光光度计的开关，预热 10min。
2. 在 1cm 的比色皿里装蒸馏水，放入样品池。将仪器波长调另 520nm。调节仪器的“零”点和“百”点。
3. 在 100mL 容量瓶中装入约 60mL 蒸馏水，按照表中的量，依次加入一定体积的盐酸溶液、丙酮溶液和碘溶液。加入碘溶液后开始计时，稀释至刻度。迅速混匀后，并尽快倒入 1cm 的比色皿里，将比色皿放入样品池后，读取吸光度 A 值。每 1min 读一次数据，读至吸

光度小于 0.100。

	HCl 溶液体积 mL	碘溶液体积 mL	丙酮溶液体积 mL
1	10	10	10
2	7.5	10	10
3	12.5	10	10
4	15	10	10
5	10	10	7.5
6	10	10	12.5
7	10	10	15

五、数据处理

1. 分别将测得的各组反应液的吸光度 A 值对 t 作图，并求出斜率。以斜率对该组分浓度作双对数图，从斜率可以求得反应对各物质的级数 x 、 y 和 z 。

2. 计算反应速率常数 k 。

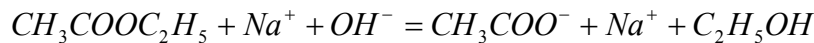
实验十二 电导法测定乙酸乙酯皂化速率

一、目的要求

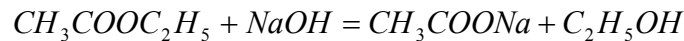
- (1)测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数。
- (2)了解二级反应的特点，学会用图解法求二级反应的速率常数。
- (3)熟悉和掌握电导率仪以及超级恒温槽的使用。

二、基本原理

(1)乙酸乙酯皂化反应速率方程，乙酸乙酯皂化反应，是双分子反应，其反应为：



在反应过程中，各物质的浓度随时间而改变。不同反应时间的 OH^- 的浓度，可以用标准酸滴定求得，也可以通过间接测量溶液的电导率而求出。为了处理方便起见，设 $CH_3COOC_2H_5$ 和 $NaOH$ 起始浓度相等，用 a 表示。设反应进行至某一时刻 t 时，所生成的 CH_3COONa 和 C_2H_5OH 浓度为 x ，则此时 $CH_3COOC_2H_5$ 和 $NaOH$ 浓度为 $(a-x)$ 。即



$t=0$	a	a	0	0
$t=t$	$a-x$	$a-x$	x	x
$t \rightarrow \infty$	$(a-x) \rightarrow 0$	$(a-x) \rightarrow 0$	$x \rightarrow a$	$x \rightarrow a$

上述反应是一典型的二级反应。其反应速率可用下式表示：

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (12-1)$$

式中 k 为二级反应速率常数。将上式积分得

$$k = \frac{1}{ta} \cdot \frac{x}{(a-x)} \quad (12-2)$$

从式(12-2)中可以看出，原始浓度 a 是已知的，只要能测出 t 时的 x 值，就可以算出反应速度常数 k 值。或者将式(12-2)写成

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{x}{(a-x)} = kt \quad (12-3)$$

以 $\frac{1}{a} \cdot \frac{x}{(a-x)}$ 对 t 作图，是一条直线，斜率就是反应速率常数 k 。 k 的单位是

$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ (SI 单位是 $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) 如果知道不同温度的反应速率常数

$k(T_1)$ 和 $k(T_2)$ ，按阿累尼乌斯(Arrhenius)公式可计算出该反应的活化能

$$E = \ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (12-4)$$

(2) 电导法测定速率常数:

首先假定整个反应体系是在接近无限稀释的水溶液中进行的，因此可以认为 CH_3COONa 和 $NaOH$ 是全部电离的，而 $CH_3COOC_2H_5$ 和 C_2H_5OH 认为完全不电离。在此前提下，本实验用测量溶液电导率的变化来取代测量浓度的变化。显然，参与导电的离子有 Na^+ 、 OH^- 和 CH_3COO^- ，而 Na^+ 在反应前后浓度不变， OH^- 的迁移率比 CH_3COO^- 的迁移率大得多。随着时间的增加， OH^- 不断减少， CH_3COO^- 不断增加，所以，体系的电导值不断下降。

当 $t = 0$ 时体系总电导率 k_0

$$k_0 = k_{a,NaOH} + K_{a,CH_3COOC_2H_5} = a\Lambda_{m,NaOH} \quad (12-5)$$

式中 $k_{a,NaOH}$ 为反应起始时，浓度为 a 的 $NaOH$ 的电导率， $\Lambda_{m,NaOH}^a$ 为此时的摩尔电导率； $k_{a,CH_3COOC_2H_5}$ 为反应起始时 $CH_3COOC_2H_5$ 的电导率，与 $NaOH$ 相比可忽略。同理有 (忽略 C_2H_5OH 的贡献)

$$t = \infty \text{ 时, } k_\infty = a\Lambda_{m,CH_3COONa}^a \quad (12-6)$$

$$t = t \text{ 时, } k_t = x\Lambda_{m,CH_3COONa}^x + (a-x)\Lambda_{m,NaOH}^{(a-x)} \quad (12-7)$$

式中 Λ_{m,CH_3COONa}^a 为反应终了 CH_3COONa 的摩尔电导率， Λ_{m,CH_3COONa}^x 为反应进行到 t 时 CH_3COONa 的摩尔电导率， $\Lambda_{m,NaOH}^{(a-x)}$ 为 t 时 $NaOH$ 的摩尔电导率。

严格地讲，摩尔电导率与浓度是有关的，但按前面假设，可近似认为：

$$\Lambda_{m,NaOH}^a = \Lambda_{m,NaOH}^{(a-x)} = \Lambda_{m,NaOH}^\infty = \lambda_{m,Na^+}^\infty + \lambda_{m,OH^-}^\infty \quad (12-8)$$

$$\Lambda_{m,CH_3COONa}^a = \Lambda_{m,CH_3COONa}^x = \Lambda_{m,CH_3COONa}^\infty = \lambda_{m,CH_3COO^-}^\infty + \lambda_{m,Na^+}^\infty \quad (12-9)$$

式中 $\Lambda_{m,NaOH}^\infty$ 、 $\Lambda_{m,CH_3COONa}^\infty$ 分别表示 $NaOH$ 和 CH_3COONa 溶液无限稀释时摩尔电导率， Λ_m^∞ 是各离子的无限稀释摩尔电导率。

结合式(12-5)、式(12-6)得

$$k_0 - k_\infty = a(\Lambda_{m,NaOH}^a - \Lambda_{m,CH_3COONa}^a) \quad (12-10)$$

将式(12-8)和(12-9)代入后得

$$k_0 - k_\infty = a(\lambda_{m,OH^-}^\infty - \lambda_{m,CHCOO^-}^\infty) \quad (12-11)$$

类似处理可得

$$k_t - k_\infty = x(\lambda_{m,OH^-}^\infty - \lambda_{m,CH_3COO^-}^\infty) \quad (12-12)$$

$$k_t - k_\infty = (a - x)(\lambda_{m,OH^-}^\infty - \lambda_{m,CH_3COO^-}^\infty) \quad (12-13)$$

将式(12-12)除以式(12-13)得

$$\frac{(\kappa_0 - \kappa_t)}{(\kappa_t - \kappa_\infty)} = \frac{x}{(a - x)} \quad (12-14)$$

将式(12-14)代入式(12-3)并整理后得

$$k = \frac{1}{ta} \bullet \frac{(\kappa_0 - \kappa_t)}{(\kappa_t - \kappa_\infty)} \text{ 或 } \frac{(\kappa_0 - \kappa_t)}{(\kappa_t - \kappa_\infty)} = akt \quad (12-15)$$

利用式(12-15)，从实验中测得反应进行到 t 时的 κ_t ，起始浓度 a 、 κ_0 以及终了 κ_∞ ，就可以利用作图法求出反应速率常数 k_0 。

三、仪器试剂

电导仪 1 台；微量进样器；恒温水浴；秒表；移液管。

$0.0100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $NaOH$ (新鲜配制)；乙酸乙酯 (分析纯)；

四、实验步骤

(1) 电导仪的调节：

电导仪的原理和使用方法参见“DDS-11C 数显电导率仪使用说明”。

(2) 启动恒温水浴，调至 25°C 。

(3) κ_0 的测定：

用 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液 25.00mL 注入干净、干燥的反应器中，恒温约 10min，插入干净的电极，以液面高于电极 1cm~2cm 为适，测定其电导率，即为 κ_0 。

(4) κ_t 的测定：

乙酸乙酯密度为 $\rho_t = 0.92454 - 1.168 \times 10^{-3} t / ^\circ\text{C}$ ，所需乙酸乙酯的体积 $V/\text{ml} = 2.2C/\rho_t$ 。计算乙酸乙酯的用量，用微量进样器在已经测好 κ_0 的 NaOH 溶液中加入乙酸乙酯，同时计时，并在恒温槽中将溶液混合均匀。由于该反应有热效应，开始反应时温度不稳定，影响电导率值。因此，当反应进行到 4min 时测电导率一次，以后每隔 2min 测电导率，共测 15 个电导率值。

(5) 活化能的测定：

调节恒温槽的温度，控制在 30°C ，重复实验步骤(2)~(4)操作，分别测定该温度下的 κ_0 、和 κ_t 。

实验结束后，关闭电源，取出电极，用蒸馏水冲洗干净后浸泡在蒸馏水中。

五、注意事项

- (1) 所用的溶液必须新鲜配制，在反应起始时所用溶液 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液浓度必须相等。可以配制同浓度的两种溶液等体积混合。也可以通过计算 25ml 的体积内，若乙酸乙酯的浓度和 NaOH 溶液相等，需要多少体积的乙酸乙酯。
- (3) 实验过程中要很好地控制恒温槽温度，使其温度波动限制在 $\pm 0.1\text{K}$ 以内。
- (4) 混合使反应开始时同时按下秒表计时，保证记时的连续性，直至实验结束(读完 κ_t)
- (5) 保护好电极，电极插头要插入电导仪上电极插口内(到底)，一定要固定好。

六、数据处理

乙酸乙酯密度为 $\rho_t = 0.92454 - 1.168 \times 10^{-3} t / ^\circ\text{C}$

室温 18.32°C ， 92.7KPa

乙酸乙酯密度为 $\rho_t = 0.92454 - 1.168 \times 10^{-3} \times 18.32 = 0.90314$ ， $C_{\text{NaOH}} = 0.0102 \text{ mol/l}$

$V_{\text{OH}} = 2.2 \times 0.0102 / 0.90314 = 0.02485 \text{ ml}$

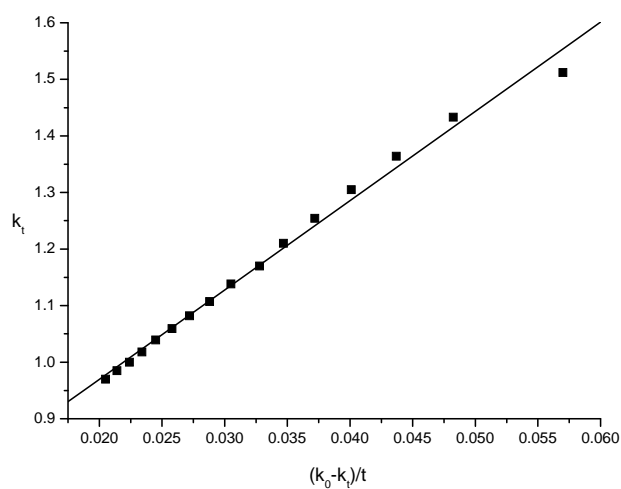
体系温度 25°C

(1) 将 t 、 κ_t 、 $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 填入记录表中。

$t/(\text{min})$	$\kappa_t/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	$(\kappa_0 - \kappa_t)/t$
0	1.626	
2	1.512	0.057
4	1.433	0.04825
6	1.364	0.0437
8	1.305	0.0401
10	1.254	0.0372
12	1.210	0.0347
14	1.170	0.0328
16	1.138	0.0305
18	1.107	0.0288
20	1.082	0.0272
22	1.059	0.0258
24	1.039	0.0245
26	1.018	0.0234
28	1.000	0.0224
30	0.985	0.0214
32	0.970	0.0205

(3) 因为 $\kappa_t = \frac{1}{C_0 k} \frac{(\kappa_0 - \kappa_t)}{t} + \kappa_\infty$ ，绘制 $\kappa_t \sim \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 图，得一直线。由直线斜率计算反
应速率常数 k 。

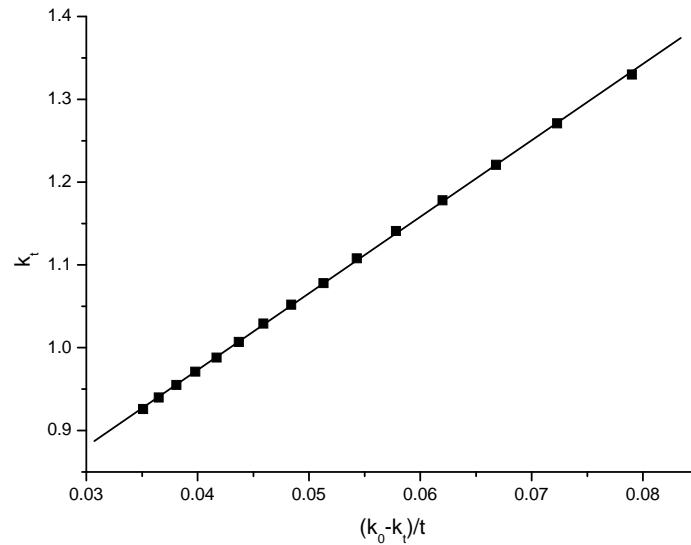
线性拟合得到直线： $Y=0.65368+16.8512x(R=0.99615)$ ，斜率为 16.8512，由于 $C_0=0.0102\text{mol/l}$ ，所以 $k=5.818 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。



(4) 由 25℃、30℃ 所求出的 k (298.2K)、 k (303.2K), 按式(12-4)计算该反应的活化能 E 。

体系温度 30℃

$t / (\text{min})$	$\kappa_t / (mS \cdot cm^{-1})$	$(\kappa_0 - \kappa_t) / t$
0	1.488	
2	1.330	0.0790
3	1.271	0.0723
4	1.221	0.0668
5	1.178	0.0620
6	1.141	0.0578
7	1.108	0.0543
8	1.078	0.0513
9	1.052	0.0484
10	1.029	0.0459
11	1.007	0.0437
12	0.988	0.0417
13	0.971	0.0398
14	0.955	0.0381
15	0.940	0.0365
16	0.926	0.0351



斜率为 9.302，由于 $C_0=0.0102\text{mol/l}$ ，所以 $k=10.54 (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

活化能： $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E (T_2 - T_1)}{R (T_2 \cdot T_1)}$ ， $E=45.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(5) 文献值：

文献值： $\lg k = -1780T^{-1} + 0.00754T + 4.53$

$k(298.2\text{K})=6 \pm 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k(308.2\text{K})=10 \pm 2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

七、思考题

- (1) 为什么要使 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 两种溶液的浓度相等?如何配制指定浓度的溶液?
- (2) 如果 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 起始浓度不相等，应怎样计算 k 值。
- (3) 用作图外推求 κ_0 与测定相同浓度 NaOH 所得 κ_0 是否一致?
- (4) 如果 NaOH 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液为浓溶液，能否用此法 k 求值?为什么?
- (5) 为何本实验要在恒温条件下进行?而且反应物在混合前必须预先恒温?

实验十三 B-Z 振荡反应

一、实验目的

- (1) 了解 B-Z 振荡反应的基本原理
- (2) 掌握在硫酸介质中以金属铈离子作催化剂时，丙二酸被溴酸氧化的基本原理。
- (3) 初步了解自然界中普遍存在的非平衡非线性问题。

二、实验原理

有些自催化反应有可能使反应体系中某些物质的浓度随时间(或空间)发生周期性的变化，这类反应称为化学振荡反应。

最著名的化学振荡反应是 1959 年首先由别诺索夫(Belousov)观察发现，随后柴波廷斯基(Zhabotinsky)继续了该反应的研究。他们报道了以金属铈离子作催化剂时，柠檬酸被 HBrO_3 氧化可发生化学振荡现象，后来又发现了一批溴酸盐的类似反应，人们把这类反应称为 B-Z 振荡反应。例如丙二酸在溶有硫酸铈的酸性溶液中被溴酸钾氧化的反应就是一个典型的 B-Z 振荡反应。

体系中存在两个受溴离子浓度控制的过程 A 和 B，当 $[\text{Br}^-]$ 高于临界浓度时发生 A 过程，当低于临界浓度时发生 B 过程。即 $[\text{Br}^-]$ 起着开关作用，它控制着从 A 到 B 的过程，再由 B 到 A 过程的改变。在 A 过程中，由化学反应 $[\text{Br}^-]$ 下降时，当 $[\text{Br}^-]$ 达到临界浓度时，B 过程发生，在 B 过程中 Br^- 再生， $[\text{Br}^-]$ 升高。当达到临界浓度时，A 过程发生。这样体系就在 A 过程、B 过程往复振荡，下面用 $\text{BrO}_3^- \text{--} \text{Ce}^{4+} \text{--} \text{MA} \text{--} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系说明：

Br^- 的再生可通过下列过程实现：

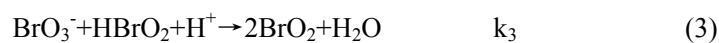


当 $[\text{Br}^-]$ 足够高时，发生下列 A 过程：



第一步为控速步，当达到准定态时有 $[\text{HBrO}_2] = k_1/k_2[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]$ 。当 $[\text{Br}^-]$ 足够低时，发生下列

B 过程， Ce^{3+} 被氧化：



反应 (3) 是控速步, 反应 (3)、(4) 将自催化产生 HBrO_2 , 达到准定态时:

$$[\text{HBrO}_2] = k_3 / 2k_5 [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]$$

从 (2)、(3) 步得, Br^- 和 BrO_3^- 是竞争 HBrO_2 的。

当 $k_2[\text{Br}^-] > k_3[\text{BrO}_3^-]$ 时, 自催化过程 (3) 不可发生, 自催化是 BZ 振荡反应必不可少的步骤。

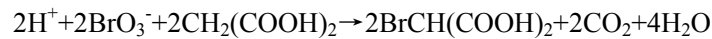
Br^- 的临界浓度为:

$$[\text{Br}^-]_{\text{临界}} = k_3 / k_2 [\text{BrO}_3^-] = 5 \times 10^{-6} [\text{BrO}_3^-]$$

Br^- 的再生可通过下列过程实现:



该体系的总反应为:



振荡的控制物种是 Br^- 。

由上述可见, 产生化学振荡需满足三个条件:

1. 反应必须远离平衡态。化学振荡只有在远离平衡态, 具有很大的不可逆程度时才能发生。在封闭体系中振荡是衰减的, 在敞开体系中, 可以长期持续振荡。

2. 反应历程中应包含有自催化的步骤。产物之所以能加速反应, 因为是自催化反应, 如过程 A 中的产物 HBrO_2 同时又是反应物。

3. 体系必须有两个稳态存在, 即具有双稳态性。

化学振荡体系的振荡现象可以通过多种方法观察到, 如观察溶液颜色的变化, 测定吸光度随时间的变化, 测定电势随时间的变化等。

本实验通过测定离子选择性电极上的电势 (U) 随时间 (t) 变化的 $U-t$ 曲线来观察 B-Z 反应的振荡现象, 同时测定不同温度对振荡反应的影响。根据 $U-t$ 曲线, 得到诱导期 ($t_{\text{诱}}$)。

按照文献的方法, 依据 $\ln \frac{1}{t_{\text{诱}}} = -\frac{E_{\text{诱}}}{RT} + C$, 计算出表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 。

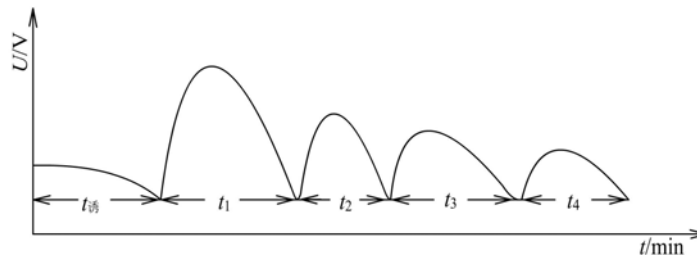


图 13-1 $U-t$ 曲线

三、仪器与试剂

超级恒温浴槽，磁力搅拌器，反应器，记录仪；丙二酸，溴酸钾，硫酸铈铵，硫酸。

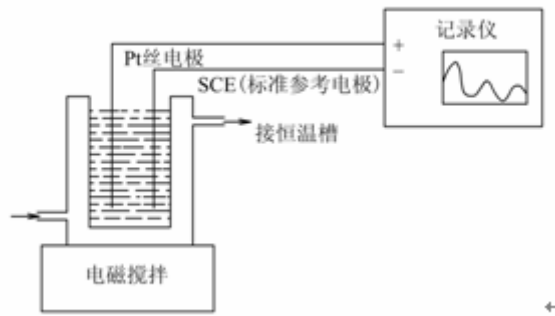


图 13-2 仪器示意图

四、实验步骤

- (1) 称取 1.1 克硫酸铈铵，蒸馏水定容于 50ml 棕色容量瓶中，得到浓度为 0.04mol/L 的硫酸铈铵溶液。
- (2) 打开 BZ 振荡反应数据采集接口装置电源，打开超级恒温浴槽，设定初始温度为 25℃。打开磁力搅拌器。注意整个实验中不得改变搅拌速度。
- (3) 打开电脑桌面上的 BZ 软件，设置绘图区坐标（横坐标极值 1800 秒，纵坐标极值 1300 毫伏，纵坐标零点 950 毫伏）和设置反应温度，温度设为 25℃。
- (4) 进入开始实验菜单，当系统控温完成出现提示后，在反应器中加入浓度为 1.0mol/L 的丙二酸 5ml，浓度为 0.2mol/L 的溴酸钾 12.5ml，浓度为 1.5mol/L 的硫酸各 20ml 混合。
- (5) 恒温 5min 后按下开始实验按钮，根据提示输入 BZ 振荡反应即时数据存储文件名。加入浓度为 0.04mol/L 硫酸铈铵溶液 3ml 后，按 OK 键进行实验。
- (6) 观察反应曲线，待画完 4 个波形反应完成后，按停止实验，记录起波时间。按察看峰谷值键可以察看各波的峰、谷值。
- (7) 按修改目标温度键修改反应温度。用上述方法改变温度为 30℃、35℃、40℃、45℃、50℃时重复上述 4-6 步。
- (8) 实验完成后按退出键退出，按“是”保存实验数据，并输入要保存的数据文件名称。
- (9) 系统在“开始实验”后便不断监视 BZ 振荡信号，一旦确认起波后系统将自动开始在绘图区描绘振荡波形，并记录起波时间及波形极值。确认起波后，计满 10 个波形或时间达到横坐标极值后，系统将自动停止记录并把所得数据存到操作者命名的文件中。

五、注意事项

(1) 实验所用试剂均需用不含 Cl⁻的去离子水配制，而且参比电极不能直接使用甘汞电极。若用 217 型甘汞电极时要用 1 mol·dm⁻³H₂SO₄ 作液接，可用硫酸亚汞参比电极，也可使用双盐桥甘汞电极，外面夹套中充饱和 KNO₃ 溶液，这是因为其中所含 Cl⁻会抑制振荡的发生和持续。

(2) 配制 4×10⁻³ mol·dm⁻³ 的硫酸铈铵溶液时，一定要在 0.20 mol·dm⁻³ 硫酸介质中配制。

(3) 实验中溴酸钾试剂纯度要求高，所使用的反应容器一定要冲洗干净，磁力搅拌器中转子位置及速度都必须加以控制。

六、数据处理

诱导期:

T (°C)	t _诱 (s)	ln(1/t)	1/T (K)
30	975	-6.88	3.30
33	801	-6.69	3.27
36	658	-6.49	3.23
39	541	-6.29	3.20
42	439	-6.08	3.17
45	366	-5.90	3.14

根据 t_诱 与 T 的数据，作 ln(1/t_诱)-1/T 图，由直线的斜率求出表观活化能 E_诱。

$$K=-6,337$$

$$-E_a/R=k$$

$$E_a=-Rk=52,690\text{J/mol}$$

振荡周期

T (°C)	t _诱 (s)	ln(1/t)	1/T (K)
30	225	-5.42	3.30
33	171	5.14	3.27
36	152	5.02	3.23
39	104	4.64	3.20
42	86	4.45	3.17
45	62	4.13	3.14

$k=-8,156; E=67,811 \text{ J/mol}$

误差分析:

a 由于反应为自催化反应,当反应试剂融合伊始反应就开始了。所以,在实际操作中无法控制反应的初始反应时间到底是什么时候,在加热时也就无法保证三个平行实验是相同的反应初始点。这个判断是引起误差的主要因素;

b 试剂由于保存时间过长,不能保证它的准确性;

c 量取试剂有人为误差。

实验十四 最大泡压法测定溶液的表面张力

一、实验目的

- (1) 测定不同浓度正丁醇溶液的表面张力，计算吸附量。
- (2) 掌握最大气泡法测定溶液表面张力的原理和技术。
- (3) 了解气液界面的吸附作用，计算表面层被吸附分子的截面积及吸附层的厚度。

二、实验原理

从热力学观点来看，液体表面缩小是一个自发过程，这是使体系总自由能减小的过程，欲使液体产生新的表面 ΔS ，就需对其做功，其大小应与 ΔS 成正比：

$$-W' = \sigma \times \Delta S \quad (1)$$

如果 ΔS 为 1m^2 ，则 $-W' = \sigma$ 是在恒温恒压下形成 1m^2 新表面所需的可逆功，所以 σ 称为比表面吉布斯自由能，其单位为 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。也可将 σ 看作为作用在界面上每单位长度边缘上的力，称为表面张力，其单位是 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。在定温下纯液体的表面张力为定值，当加入溶质形成溶液时，表面张力发生变化，其变化的大小决定于溶质的性质和加入量的多少。水溶液表面张力与其组成的关系大致有三种情况：

- ① 随溶质浓度增加表面张力略有升高；
- ② 随溶质浓度增加表面张力降低，并在开始时降得快些；
- ③ 溶质浓度低时表面张力就急剧下降，于某一浓度后表面张力几乎不再改变。

以上三种情况溶质在表面上的浓度与体相中的都不相同，这种现象称为溶液表面吸附。根据能量最低原理，溶质能降低溶剂的表面张力时，表面层中溶质的浓度比溶液内部大；反之，溶质使溶剂的表面张力升高时，它在表面层中的浓度比在内部的浓度低。在指定的温度和压力下，溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度之间的关系遵守吉布斯(Gibbs)吸附方程：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T \quad (2)$$

式中， Γ 为溶质在表层的吸附量； σ 为表面张力； C 为吸附达到平衡时溶质在介质中的浓度。

当 $\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T < 0$ 时， $\Gamma > 0$ 称为正吸附；当 $\left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T > 0$ 时， $\Gamma < 0$ 称为负吸附。通过实验若能测得表面张力与溶质浓度的关系，则可作出 $\sigma-C$ 或 $\ln C$ 曲线，并在此曲线上任取若干点作曲

线的切线，这些切线的斜率就是与其相应浓度的 $(\frac{\partial\sigma}{\partial C})_T$ 或 $(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln C})_T$ ，将此值代入2式便可求出在此浓度时的溶质吸附量 Γ 。吉布斯吸附等温式应用范围很广，但上述形式仅适用于稀溶液。

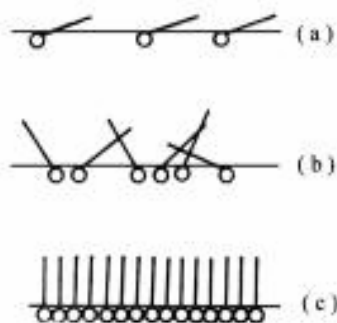


图 14-1 被吸附的分子在界面上的排列

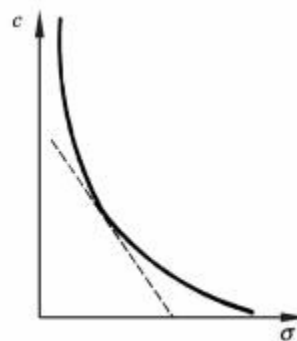


图 14-2 表面张力和浓度关系图

引起溶剂表面张力显著降低的物质叫表面活性物质，被吸附的表面活性物质分子在界面层中的排列，决定于它在液层中的浓度，这可由图 14-1 看出。图 14-1 中(1)和(2)是不饱和层中分子的排列，(3)是饱和层分子的排列。当界面上被吸附分子的浓度增大时，它的排列方式在改变着，最后，当浓度足够大时，被吸附分子盖住了所有界面的位置，形成饱和吸附层，分子排列方式如图 14-1 中(3)所示。这样的吸附层是单分子层，随着表面活性物质的分子在界面上愈益紧密排列，则此界面的表面张力也就逐渐减小。如果在恒温下绘成曲线 $\sigma=f(C)$ (表面张力等温线)，当 C 增加时， σ 在开始时显著下降，而后下降逐渐缓慢下来，以至 σ 的变化很小，这时 σ 的数值恒定为某一常数(见图 2)。利用图解法进行计算十分方便，如图 14-2 所示，经过切点 a 作平行于横坐标的直线，交纵坐标于 b' 点。以 Z 表示切线和平行线在纵坐标上截距间的距离，显然 Z 的长度等于 $C(\frac{d\sigma}{dC})_T$ ，即

$$Z = -C\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_T \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式，得

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial C}\right)_T = \frac{Z}{RT} \quad (4)$$

以不同的浓度对其相应的 Γ 可作出曲线， $\Gamma=f(C)$ 称为吸附等温线。

根据朗格谬尔(Langmuir)公式:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1+kC} \quad (5)$$

Γ_{∞} 为饱和吸附量，即表面被吸附物铺满一层分子时的 Γ ，上式可以写为如下形式

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{kC+1}{k\Gamma_{\infty}} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}} \quad (6)$$

以 C/Γ 对 C 作图，得一直线，该直线的斜率为 $1/\Gamma_{\infty}$ 。

由所求得的 Γ_{∞} 代入

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_0} \quad (7)$$

可求被吸附分子的截面积(N_0 为阿佛加得罗常数)。

若已知溶质的密度 ρ ，分子量 M ，就可计算出吸附层厚度 δ

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} \quad (8)$$

测定溶液的表面张力有多种方法，较为常用的有最大气泡法和扭力天平法。本实验使用

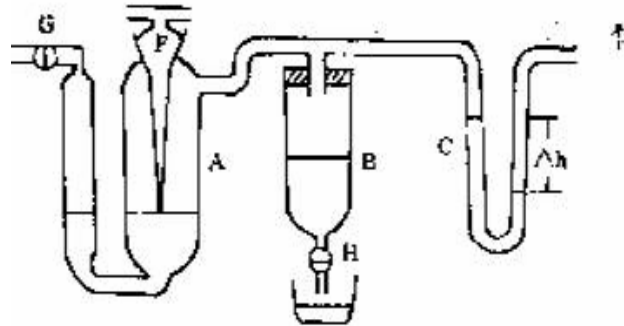


图 14-3 最大气泡法的仪器装置图:

A 为表面张力仪，其中间玻璃管 F 下端一段直径为 0.2mm~0.5mm 的毛细管，B 为充满水的抽气瓶，C 为 U 型压力计，内盛比重较小的水或酒精、甲苯等，作为工作介质，以测定微压差。

最大气泡法测定溶液的表面张力，其测量方法基本原理如下（参见图 14-3）。

将待测表面张力的液体装于表面张力仪中，使 F 管的端面与液面相切，液面即沿毛细管上升，打开抽气瓶的活塞缓缓抽气，毛细管内液面上受到一个比 A 瓶中液面上大的压力，当此压力差—附加压力($\Delta p = p_{\text{大气}} - p_{\text{系统}}$)在毛细管端面上产生的作用力稍大于毛细管口液体的表面张力时，气泡就从毛细管口脱出，此附加压力与表面张力成正比，与气泡的曲率半径成反比，其关系式为：

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (9)$$

式中， Δp 为附加压力； σ 为表面张力； R 为气泡的曲率半径。

如果毛细管半径很小，则形成的气泡基本上是球形的。当气泡开始形成时，表面几乎是平的，这时曲率半径最大；随着气泡的形成，曲率半径逐渐变小，直到形成半球形，这时曲率半径 R 和毛细管半径 r 相等，曲率半径达最小值，根据（9）式这时附加压力达最大值。气泡进一步长大， R 变大，附加压力则变小，直到气泡逸出。

根据（9）式， $R=r$ 时的最大附加压力为：

$$\Delta p_{\text{最大}} = \frac{2\sigma}{r} \text{ 或 } \sigma = \frac{r}{2} \Delta p_{\text{最大}} \quad (10)$$

实际测量时，使毛细管端刚与液面接触，则可忽略气泡鼓泡所需克服的静压力，这样就可直接用上式进行计算。

当用密度为 ρ 的液体作压力计介质时，测得与 Δp 最大相适应的最大压力差为 Δh 最大则：

$$\sigma = \frac{r}{2} \rho g \Delta h_{\text{最大}} \quad (11)$$

当将 $\frac{r}{2} \rho g$ 合并为常数 K 时，则上式变为：

$$\sigma = K \cdot \Delta h_{\text{最大}} \quad (12)$$

式中的仪器常数 K 可用已知表面张力的标准物质测得。

三、仪器与试剂

实验装置见图 D8-3。

毛细管要求出泡均匀，最好在纯水中测量 Δh_{max} 达 14cm 左右，不可内径太粗，否则误差大，毛细管头部必须平整光滑，不沾油污，以免出泡不均匀。

正丁醇（分析纯）。

四、实验步骤：

(1) 配制溶液

- a. 配制母液：移取 11.25ml 的正丁醇于 250ml 的容量瓶中，以蒸馏水定容，得到浓度为 0.50mol/L 的正丁醇水溶液，以此作为母液。
- b. 配制不同浓度的正丁醇水溶液：分别移取 35、30、25、20、15、10、5、2ml 的母

液于 50ml 容量瓶中，用蒸馏水定容，得到浓度分别为 0.35、0.30、0.25、0.20、0.15、0.10、0.10、0.05 和 0.02mol/L 的正丁醇水溶液。

(2) 测定仪器常数

a. 实验前用新配制洗液把毛细管浸泡，然后分别用自来水和蒸馏水洗涤干净，再用蒸馏水煮后备用。

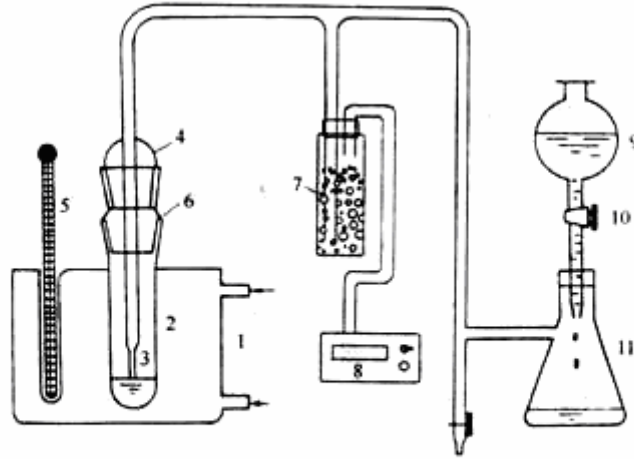


图 14-3 表面张力测定装置

1—恒温水浴；2—表面张力测定器；3—毛细管；4—磨口塞；5—温度计；6—出气口；
7—干燥管；8—数字式微压差测量仪；9—储水瓶；10—活塞；11—增压瓶

- b. 洗净试管，用蒸馏水淌洗后，再加蒸馏水，调节毛细管高度，使毛细管刚接触液面，如图 14-3 接好仪器(不能漏气)。试管安装在恒温槽中。
- c. 缓缓打开滴液漏斗旋塞，滴液，使气泡尽可能缓慢地鼓出，同时记下 U 形压力计(也可用数字压力计读数)最大压差 Δh_{\max} ，读数三次，取平均值。求出仪器常数 K。

(3) 测定正丁醇溶液的表面张力

依次从稀到浓的顺序测量待测溶液的表面张力。每次更换溶液时不必洗涤试管和毛细管，只需倒掉原溶液后，用待测液荡洗试管两次即可，注意测表面活性剂溶液时，溶液要沿管壁慢慢加入，防止大量起泡。测定时应放掉一些气泡后，才读出最大压差，不能让泡沫在液面上过多堆积影响溶液浓度和形成静压差。

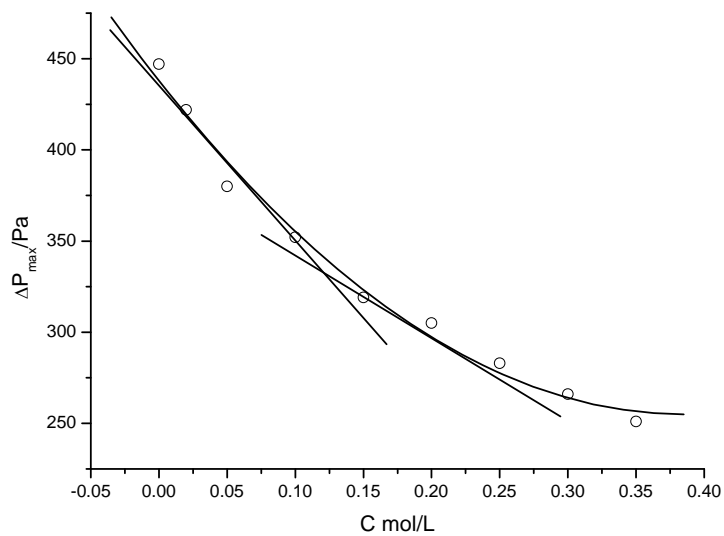
五、 数据处理

1. 溶液温度 17.20℃，查表可知水的表面张力 $\sigma_0=73.19\text{m N}\cdot\text{m}^{-1}\times 10^{-3}$ 。

2. 根据公式 $\Delta p_{\max} = \frac{2\sigma}{r_{\text{气}}}$ ，可得各溶液的表面张力。

正丁醇浓度 /mol·dm ⁻³	$h=h_{上}-h_{下}$				$\sigma_0 \times 10^{-3}$ /N·m ⁻¹
	1	2	3	平均	
0 (纯水)	446	447	447	447	73.19
0.02	421	422	422	422	69.09
0.05	380	379	380	380	62.22
0.10	352	352	352	352	57.64
0.15	319	318	319	319	52.23
0.20	306	306	305	305	46.34
0.25	283	283	283	283	49.94
0.30	266	266	266	266	43.55
0.35	250	251	251	251	41.10

(3) 作 Δp_{\max} -浓度图，并在曲线上取两个点 (C=0.05 和 0.20 处)，分别作出切线并求相应的斜率，求出这两个点的吸附量。



$$K_1 = -810 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}; \quad K_2 = -386.67 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

(4) 由于 $\sigma = \frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{水}}} \cdot \sigma_{\text{水}}$ ，所以 $\left(\frac{d\sigma_1}{dC_1} \right)_t = -132.63 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L};$

$$\left(\frac{d\sigma_2}{dC_2} \right)_t = -63.31 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L};$$

(5) 根据吉布斯方程, $C=0.05\text{mol/L}$ 时, $\Gamma=2.75\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$; $C=0.20\text{mol/L}$ 时, $\Gamma=5.24\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$

(6) 根据朗格缪尔等温吸附式: $\frac{C}{\Gamma} = \frac{kC+1}{k\Gamma_{\infty}} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}}$, 做 $\frac{C}{\Gamma} \sim C$ 图。

$C/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$-(dc/d\sigma)_T$
0.05	6.84
0.10	11.39
0.15	14.67
0.20	17.01
0.25	18.84

由斜率可以求得 $\Gamma_{\infty}=7.012\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

$$A=1/\Gamma_{\infty}L=0.237\text{nm}^2$$

六、思考题:

- (1) 最大泡压法测定表面张力时为什么要测定仪器常数?
- (2) 用最大泡压法测定易发泡液体的表面张力时应注意哪些问题?
- (3) 有些物质用(如十二烷基硫酸钠)最大泡压法测定其溶液的表面张力往往和用其它方法(如滴重法)测量结果相差较大, 试简单分析其原因。

实验十五 黏度法测定高聚物的相对分子量

一、实验目的

1. 掌握用乌贝路德(Ubbelohde)黏度计测定黏度的原理和方法。
2. 测定多糖聚合物——右旋糖苷的平均相对分子量。

二、实验原理

分子量是表征化合物特性的基本参数之一。但高聚物分子量大小不一，参差不齐，一般在 $10^3 \sim 10^7$ 之间，所以通常所测高聚物的分子量是平均分子量。测定高聚分子量的方法很多，对线型高聚物，各方法适用的范围如表 15.1 所示。

表 15.1 测定高聚分子量相应的分析方法

分析测定方法	高聚分子量(M_r)
端基分析	$<3 \times 10^4$
沸点升高，凝固点降低，等温蒸馏	$<3 \times 10^4$
渗透压	$10^4 \sim 10^6$
光散射	$10^4 \sim 10^7$
超离心沉降及扩散	$10^4 \sim 10^7$
黏度法	$10^4 \sim 10^7$

其中黏度法设备简单，操作方便，有相当好的实验精度，但黏度法不是测分子量的绝对方法，因为此法中所用的特性黏度与分子量的经验方程是要用其它方法来确定的，高聚物不同，溶剂不同，分子量范围不同，就要用不同的经验方程式。

高聚物在稀溶液中的黏度，主要反映了液体在流动时存在着内摩擦。高聚物溶液的黏度 η 表示溶剂分子与溶剂分子之间、高分子与高分子之间和高分子与溶剂分子之间三者内摩擦的综合表现，其值一般比纯溶剂黏度 η_0 大得多。纯溶剂黏度 η_0 的物理意义为溶剂分子与溶剂分子间的内摩擦表现出来的黏度。相对于纯溶剂，其溶液黏度增加的分率，称为增比黏度 η_{sp} ，即

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1$$

式中 η_r 称为相对黏度，其物理意义为溶液黏度与纯溶剂黏度的比值。 η_r 也是整个溶液的行为， η_{sp} 则意味着已扣除了溶剂分子之间的内摩擦效应。对于高分子溶液，增比黏度 η_{sp}

往往随溶液的浓度 C 的增加而增加。为了便于比较，将单位浓度下所显示出的增比黏度，即 η_{sp}/C 称为比浓黏度。

为了进一步消除高聚物分子之间的内摩擦效应，必须将溶液浓度无限稀释，使得每个高聚物分子彼此远离，其相互干扰可以忽略不计。这时溶液所呈现出的黏度行为最能反映高聚物分子与溶剂分子之间的内摩擦。因而这一理论上定义的极限黏度称为特性黏度，记作 $[\eta]$ 。

在无限稀释条件下，特性黏度 $[\eta]$ 可以使用如下表达式

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta]$$

因此我们获得 $[\eta]$ 的方法有二种：一种是以 η_{sp}/C 对 C 作图，外推到 $C \rightarrow 0$ 的截距值；另一种是以 $\ln \eta_r/C$ 对 C 作图，也外推到 $C \rightarrow 0$ 的截距值，如图 15.1 所示，两根线应会合于一点，这也可校核实验的可靠性。

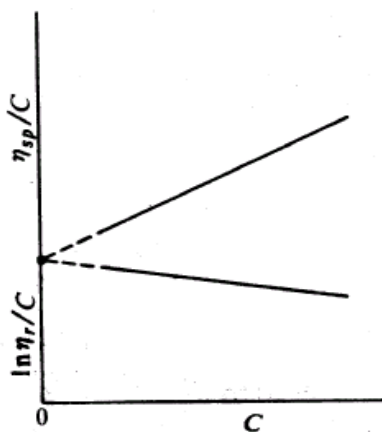


图 15.1 外推法求 $[\eta]$

如果高聚物分子的分子量愈大，则它与溶剂间的接触表面也愈大，摩擦就大，表现出的特性黏度也大。特性黏度 $[\eta]$ 和分子量之间的经验关系式为：

$$[\eta] = KM^\alpha$$

式中， M 为相对平均分子量； K 为比例常数； α 是与分子形状有关的经验参数。 K 和 α 值与温度、聚合物、溶剂性质有关，也和分子量大小有关。 K 值受温度的影响较明显，而 α 值主要取决于高分子线团在某温度下，某溶剂中舒展的程度，其数值介于 $0.5 \sim 1$ 之间。 K 与 α 的数值可通过其它绝对方法确定，例如渗透压法、光散射法等，从黏度法只能测定得 $[\eta]$ 。

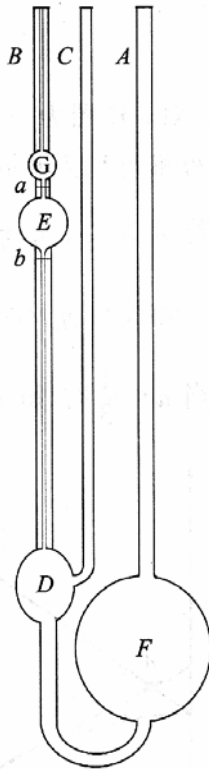


图 15.2 乌氏黏度计

测定黏度的方法主要有毛细管法、转筒法和落球法。在测定高聚物分子的特性黏度时，以毛细管流出法的黏度计最为方便。若液体在毛细管黏度计中，因重力作用流出时，可通过公式（5）计算黏度。

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi r^4 g^3 t}{8LV} - m \frac{V}{8rdL}$$

式中， η 为液体的黏度； ρ 为液体的密度； L 为毛细管的长度； r 为毛细管的半径； t 为流出的时间； h 为流过毛细管液体的平均液柱高度； V 为流经毛细管的液体体积； m 为毛细管末端校正的参数（一般在 $r/L \ll 1$ 时，可以取 $m=1$ ）。

对于某一只指定的黏度计而言，(5)式可以写成下式

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t}$$

式中， $B < 1$ ，当流出的时间 t 在 2min 左右（大于 100s），该项（亦称动能校正项）可以从略。又因通常测定是在稀溶液中进行（ $C < 1 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ），所以溶液的密度和溶剂的密度近似相等，因此可将 η_r 写成：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

式中, t 为溶液的流出时间; t_0 为纯溶剂的流出时间。所以通过溶剂和溶液在毛细管中的流出时间, 从(7)式求得 η_r , 再由图 15.1 求得 $[\eta]$ 。

三、仪器 试剂

恒温槽	1 套	乌贝路德黏度计	1 只
移液管(10mL)	2 只	移液管(5mL)	1 只
秒表	1 只	洗耳球	1 只
容量瓶 (50mL)	1 个	锥形瓶 (100mL)	2 个
烧杯 (50mL)	1 个	螺旋夹	1 只
橡皮管(约 5cm 长)	2 根	右旋糖苷	

四、实验步骤

1. 先用洗液将黏度计洗净, 再用自来水、蒸馏水分别冲洗几次, 每次都要注意反复流洗毛细管部分, 洗好后烘干备用。

2. 调节恒温槽温度至 25°C , 在黏度计的 B 管和 C 管上都套上橡皮管, 然后将其垂直放入恒温槽, 使水面完全浸没 G 球。

3. 溶液流出时间的测定

用移液管分别吸取已知浓度的右旋糖苷溶液 10mL, 由 A 管注入黏度计中, 恒温 10min 后进行测定。将 C 管用夹子夹紧使之不通气, 在 B 管用洗耳球将溶液从 F 球经 D 球、毛细管、E 球抽至 G 球中部, 解去夹子, 让 C 管通大气, 此时 D 球内的溶液即回入 F 球, 使毛细管以上的液体悬空。毛细管以上的液体下落, 当液面流经 a 刻度时, 立即按停表开始记时间, 当液面降至 b 刻度时, 再按停表, 测得刻度 a、b 之间的液体流经毛细管所需时间。重复这一操作至少三次, 它们间相差不大于 0.3s, 取三次的平均值为 t_1 。然后依次由 A 管用移液管加入 2.0、3.0、5.0、10mL 蒸馏水, 将溶液稀释, 使溶液浓度分别为 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 , 用同法测定每份溶液流经毛细管的时间 t_2 、 t_3 、 t_4 、 t_5 。应注意每次加入蒸馏水后, 要充分混合均匀, 并抽洗黏度计的 E 球和 G 球, 使黏度计内溶液各处的浓度相等。

4. 溶剂流出时间的测定

用蒸馏水洗净黏度计, 尤其要反复流洗黏度计的毛细管部分。由 A 管加入约 10mL 蒸馏水。用同法测定溶剂流出的时间 t_0 。

实验完毕后, 黏度计一定要用蒸馏水洗干净。

五、数据处理

1. 根据不同浓度的溶液测得的相应流出时间分别计算 η_{SP} , η_r , η_{SP}/c , $\ln \eta_{SP}/c$, 并列表。
2. 作 $\eta_{SP}/C-C$ 及 $\ln \eta_r/C-C$ 图, 并外推到 $C \rightarrow 0$ 由截距求出 $[\eta]$ 。
3. 计算右旋糖苷的相对分子量。

实验十六 电导法测定水溶性表面活性剂的临界胶束浓度

一、目的要求

- (1) 学习并掌握表面活性剂 CMC 值的测定方法;
- (2) 深入了解表面活性剂的性质与应用;
- (3) 学习电导法测定十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度, 了解表面活性剂的特性及胶束形成;
- (4) 掌握用电导法测定临界胶束浓度的方法;
- (5) 熟悉电导仪的使用方法。

二、实验原理

表面活性剂分子是由具有亲水性的极性基团和具有憎水性的非极性基团所组成的有机化合物, 当它们以低浓度存在于某一体系中时, 可被吸附在该体系的表面上, 采取极性基团向着水, 非极性基团脱离水的表面定向, 从而使表面自由能明显降低。

表面活性剂溶液中, 当溶液浓度增大到一定值时, 表面活性剂离子或分子不但在表面聚集而形成单分子层, 而且在溶液内部也以憎水基相互靠拢, 聚在一起形成胶束。胶束可以成球状、棒状或层状。形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度 (Critical Micelle Concentration, CMC)。

表面活性剂为了使自己成为溶液中的稳定分子, 有可能采取的两种途径: 一是把亲水基团流在水中, 亲油基伸向油相或空气; 二是让表面活性剂吸附在界面上, 其结果是降低界面张力, 形成定向排列的单分子膜, 后者就形成了胶束。由于胶束的亲水基方向朝外, 与水分子相互吸引, 使表面活性剂能稳定地溶于水。随着表面活性剂在溶液中浓度的增长, 球形胶束还可能转变成棒形胶束, 以至层状胶束, 后者可用来制作液晶, 它具有各向异性的性质。

表面活性剂溶液的许多物理化学性质随着胶团的出现而发生突变, 而只有溶液浓度稍高于 CMC 时, 才能充分发挥表面活性剂的作用, 所以 CMC 是表面活性剂的一种重要量度。

原则上, 表面活性剂随浓度变化的物理化学性质都可以用于测定 CMC, 常用的方法有表面张力法、电导法、染料法等。

本实验采用电导法测定表面活性剂的电导率来确定 CMC 值。它是利用离子型表面活性剂水溶液的电导率随浓度的变化关系，作 $\kappa - c$ 曲线或 $\Lambda m - c^{1/2}$ 曲线，由曲线的转折点求出 CMC 值。对电解质溶液，其导电能力由电导 G 衡量：

$$G = \kappa (A/L)$$

其中 κ 是电导率 ($S \cdot m^{-1}$)， A/L 是电导池常数 (m^{-1})。

在恒温下，稀的强电解质溶液的电导率 κ 与其摩尔电导率 Λm 的关系为：

$$\Lambda m = \kappa / C$$

其中 Λm ($S \cdot m^2/mol$)， C (mol/mL)。

温度恒定，在极稀的浓度范围内，强电解质溶液的摩尔电导率 Λm 与其溶液浓度的 $C^{1/2}$ 成线形关系。

对于胶体电解质，在稀溶液时的电导率，摩尔电导率的变化规律与强电解质一样，但是随着溶液中胶团的生成，电导率和摩尔电导率发生明显变化，这就是确定 CMC 的依据。

电导率 电导率是物质传送电流的能力，是电阻率的倒数。在液体中常以电阻的倒数——电导来衡量其导电能力的大小。水的电导是衡量水质的一个很重要的指标（高纯水的极限电导为 $0.0547 \mu S \cdot cm^{-1}$ ，电阻为 $18.3 M \Omega \cdot cm$ ， $25^\circ C$ ）。它能反映出水中存在的电解质的程度。根据水溶液中电解质的浓度不同，则溶液导电的程度也不同。通过测定溶液的导电度来分析电解质在溶解中的溶解度。这就是电导仪的基本分析方法。溶液的电导率与离子的种类有关。同样浓度电解质，它们的电导率也不一样。通常是强酸的电导率最大，强碱和它与强酸生成的盐类次之，而弱酸和弱碱的电导率最小。

电阻率的倒数即称之为电导率 L 。在液体中常以电阻的倒数——电导来衡量其导电能力的大小。单位长度距离的电导就是电导率 L ，其计算公式如下式所示：

$$L = 1/R = S/l, \text{ 其中 } S \text{ 是电导, } l \text{ 是长度。}$$

电导的单位又称西门子。用 S 表示，由于 S 单位太大。常采用毫西门子，微西门子单位 $1S = 10^3 mS = 10^6 \mu S$ 。

三、 仪器试剂

十二烷基磺酸钠，移液管(5ml、10ml 各一支)，电导仪

四、 实验步骤

配制 0.02M 十二烷基磺酸钠的溶液，待表面活性剂完全溶解，溶液澄清后进行下一步测量。在容量瓶中分别配制 0.001、0.002、0.004、0.006、0.007、0.008、0.009、0.01、0.012、0.014、0.016、0.018、0.02mol/ml 的待测溶液。

打开电导率仪开关，预热 15min。用电导率仪由低到浓的顺序依次测定样品的电导率。注意在测定每个样品之前电导电极必须清洗并擦干，然后记录每次测量结果。

五、实验注意事项

(1) 清洗电导电极时，两个铂片不能有机机械摩擦，可用电导水淋洗，后将其竖直，用滤纸轻吸，将水吸净，并且不能使滤纸沾洗内部铂片。

(2) 注意电导率仪应有低到高的浓度顺序测量样品的电导率。

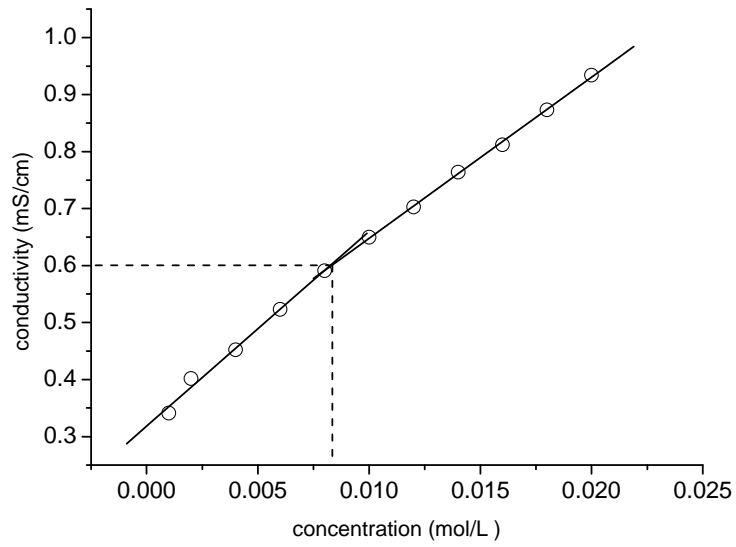
(3) 电极在冲洗后必须擦干，以保证溶液浓度的准确，电极在使用过程中其极片必须完全浸入到所测的溶液中。

(4) 本实验的误差可能是由于恒温水浴槽温度不能恒定于一温度；水中含有 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子等因素造成。

六、数据处理

浓度(mol/L)	电导率(mS/cm)
0.001	0.341
0.002	0.402
0.004	0.452
0.006	0.523
0.008	0.591
0.010	0.650
0.012	0.703
0.014	0.764
0.016	0.812
0.018	0.873
0.020	0.934

以电导率- C 作图得图如下：



根据上图进行直线拟合： $y=0.36548+ 28.25714x$ ($R= 0.9995$); $y= 0.31823+ 34.18293x$ ($R= 0.9951$)。两直线的交点为临界胶束浓度 CMC。根据作图分析可知：交点横坐标为 0.08254 mol/L。

文献值：

十二烷基磺酸钠的 CMC：0.08100mol/L(室温 33.0 度)。

实验十七 摩尔折射度的测定

一、实验目的

1. 了解阿贝折光仪的构造和工作原理，正确掌握其使用方法。
2. 测定某些化合物的折光率和密度，求算化合物、基团和原子的摩尔折射度，判断各化合物的分子结构。

二、实验提要

摩尔折射度(R)是由于在光的照射下分子中电子(主要是价电子)云相对于分子骨架的相对运动的结果。R可作为分子中电子极化率的量度，其定义为：

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho} \quad (17-1)$$

式中 n 为折光率； M 为摩尔质量； ρ 为密度。

摩尔折射度与波长有关，若以钠光 D 线为光源(属于高频电场， $\lambda=5893\text{\AA}$)，所测得的折光率以 n_D 表示，相应的摩尔折射度以 R_D 表示。根据马克斯韦尔的电磁波理论，物质的介电常数 ε 和折射率 n 之间有关系：

$$\varepsilon(\nu) = n^2(\nu) \quad (17-2)$$

ε 和 n 均与波长 ν 有关。将上式代入(17-1)式得：

$$R = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \times \frac{M}{\rho} \quad (17-3)$$

ε 通常是在静电场或低频电场(λ 趋于 ∞)中测定的，因此折光率也应该用外推法求波长趋于 ∞ 时的 n_∞ ，其结果才更准确，这时摩尔折射度以 R_∞ 表示。 R_D 和 R_∞ 一般较接近，相差约百分之几，只对少数物质是例外，例如水 $n_D^2=1.75$ ，而 $\varepsilon=81$ 。

摩尔折射度有体积的因次，通常以 cm^3 表示。实验结果表明，摩尔折射度具有加和性，即摩尔折射度等于分子中各原子折射度及形成化学键时折射度的增量之和。离子化合物其克式量折射度等于其离子折射度之和。利用物质摩尔折射度的加和性质，就可根据物质的化学式算出其各种同分异构体的摩尔折射度并与实验测定结果作比较，从而探讨原子间的键型及分子结构。

表 17-1 列出常见原子的折射度和形成化学键时折射度的增量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

原 子	R_D	原 子	R_D
H	1. 028	S(硫化物)	7. 921
C	2. 591	CN(腈)	5. 459
O(酯类)	1. 764	键的增量	
O(缩醛类)	1. 607	单键	0
OH(醇)	2. 546	双键	1. 575
Cl	5. 844	叁键	1. 977
Br	8. 741	三元环	0. 614
I	13. 954	四元环	0. 317
N(脂肪族的)	2. 744	五元环	-0. 19
N(芳香族的)	4. 243	六元环	-0. 15

三、仪器与试剂

仪器：阿贝折光仪

试剂：四氯化碳(A. R.)；乙醇(A. R.)；乙酸甲酯(A. R.)；乙酸乙酯(A. R.)；
二氯乙烷(A. R.)。

四、实验内容与步骤

1. 折光率的测定 使用阿贝折光仪测定上述物质的折光率。

2. 物质密度的测定：用电子分析天平称干燥且空体积为 10 mL 的容量瓶的质量，取上述物质定容到 10 mL，再称重，两次质量差即为所加物质的质量，然后计算得到该物质的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

五、数据处理

1. 求算所测各化合物的密度，并结合所测各化合物的折光率数据由(17-1)式求出其摩尔折射度。

2. 根据有关化合物的摩尔折射度，求出 CH_2 、Cl、C、H 等基团或原子的摩尔折射度。

六、思考题

1. 按表 17-1 数据，计算上述各化合物的摩尔折射度的理论值，并与实验结果作比较。
2. 讨论摩尔折射度实验值的误差来源，估算其相对误差。

七、讨论

1. 对于共价键化合物，摩尔折射度的加和性还可表现为分子的摩尔折射度等于分子中各化学键摩尔折射度之和。表 17-2 列出了一些由实验总结出来的摩尔键折射度数据 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

键	R_D	键	R_D	键	R_D
C—C	1. 296	C—Cl	6. 51	C=N	4. 82
C—(环丙烷)	1. 50	C—Br	9. 39	O—H(醇)	1. 66
C—(环丁烷)	1. 38	C—I	14. 61	O—H(酸)	1. 80
C—(环戊烷)	1. 26	C—O(醚)	1. 54	S—H	4. 80
C—(环己烷)	1. 27	C—O(缩醛)	1. 46	S—S	8. 11
C=C(苯环)	2. 69	C—O	3. 32	N—H	4. 94
C=C	4. 17	C=O(甲基酮)	3. 49	N—O	1. 76
C≡C(末端)	5. 87	C—S	4. 61	N—O	2. 43
C _{芳香} —C _{芳香}	2. 69	C—S	11. 91	N—N	4. 00
C—H	1. 676	C—N	1. 57	N—N	1. 99
C—F	1. 45	C—N	3. 75		4. 12

对于同一化合物，由表 17-1 和由表 17-2 的数据求得的摩尔折射度有略微差异。

对于某些化合物，由表中数据求得的结果与实验测定结果相差较大，可能是因为表中数据只考虑到相邻原子间的相互作用而忽略了不相邻原子间的相互作用，或忽略了分子中各化学键间的相互作用。如作相应的修正，二者结果将趋于一致。

2. 折射法的优点是快速，精确度高，样品用量少且设备简单。摩尔折射度在化学上除了可鉴别化合物，确定化合物的结构外，还可分析混合物的成分，测量浓度、纯度，计算分子的大小，测定摩尔质量，研究氢键和推测配合物的结构。此外根据摩尔折射度与其它物理化学性质的关系可推求出这些性质的数据。

实验十八 偶极矩的测定

一、实验目的

1. 用溶液法测定乙酸乙酯的偶极矩。
2. 了解偶极矩与分子电性质的关系。
3. 掌握溶液法测定偶极矩的主要实验技术。

二、实验提要

(1) 偶极矩与极化度：分子结构可以近似地看成是由电子云和分子骨架(原子核及内层电子)所构成。由于其空间构型的不同，其正负电荷中心可以是重合的，也可以不重合。前者称为非极性分子，后者称为极性分子。

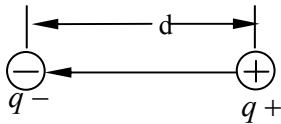


图 18-1 电偶极矩示意图

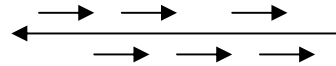


图 18-2 极性分子在电场作用下的定向

1912 年德拜提出“偶极矩” μ 的概念来度量分子极性的大小，如图 18-1 所示，其定义是 $\mu = q \cdot d$ (18-1)

式中， q 是正负电荷中心所带的电量； d 为正负电荷中心之间的距离； μ 是一个向量，其方向规定为从正到负。因分子中原子间的距离的数量级为 10^{-10}m ，电荷的数量级为 10^{-20}C ，所以偶极矩的数量级是 $10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$ 。通过偶极矩的测定，可以了解分子结构中有关电子云的分布和分子的对称性，可以用来鉴别几何异构体和分子的立体结构等。

极性分子具有永久偶极矩，但由于分子的热运动，偶极矩指向某个方向的机会均等。所以偶极矩的统计值等于零。若将极性分子置于均匀的电场 E 中，则偶极矩在电场的作用下，如图 18-2 所示趋向电场方向排列。这时我们称这些分子被极化了。极化的程度可用摩尔转向极化度 P 转向来衡量。

P 转向与永久偶极矩 μ^2 的值成正比，与绝对温度 T 成反比。

$$\begin{aligned} P_{\text{转向}} &= \frac{4}{3} \pi N \cdot \frac{\bar{\mu}^2}{3KT} \\ &= \frac{4}{9} \pi N \cdot \frac{\mu^2}{KT} \end{aligned} \quad (18-2)$$

式中： K 为玻兹曼常数， N 为阿伏加德罗常数。

在外电场作用下,不论极性分子或非极性分子,都会发生电子云对分子骨架的相对移动,分子骨架也会发生形变。这称为诱导极化或变形极化。用摩尔诱导极化度 P 诱导来衡量。显然 P 诱导可分为二项,即电子极化度 $P_{\text{电子}}$ 和原子极化度 $P_{\text{原子}}$,因此 $P_{\text{诱导}}=P_{\text{电子}}+P_{\text{原子}}$ 。 P 诱导与外电场强度成正比,与温度无关。如果外电场是交变电场,极性分子的极化情况则与交变电场的频率有关。当处于频率小于 10^{10}s^{-1} 的低频电场或静电场中,极性分子所产生的摩尔极化度 P 是转向极化、电子极化和原子极化的总和。

$$P = P_{\text{转向}} + P_{\text{电子}} + P_{\text{原子}} \quad (18-3)$$

当频率增加到 $10^{12}\sim 10^{14}$ 的中频(红外频率)时,电子的交变周期小于分子偶极矩的松弛时间,极性分子的转向运动跟不上电场的变化,即极性分子来不及沿电场方向定向,故 $P_{\text{转向}}=0$,此时极性分子的摩尔极化度等于摩尔诱导极化度 $P_{\text{诱导}}$ 。当交变电场的频率进一步增加到 $>10^{15}\text{s}^{-1}$ 的高频(可见光和紫外频率)时,极性分子的转向运动和分子骨架变形都跟不上电场的变化。此时极性分子的摩尔极化度 P 等于电子极化度 $P_{\text{电子}}$ 。因此,原则上只要在低频电场下测得极性分子的摩尔极化度 P ,在红外频率下测得极性分子的摩尔诱导极化度 $P_{\text{诱导}}$,两者相减得到极性分子摩尔转向极化度 $P_{\text{转向}}$,然后代入(18-2)式就可算出极性分子的永久偶极矩 μ 来。

(2) 极化度的测定:克劳修斯、莫索和德拜从电磁场理论得到了摩尔极化度 P 与介电常数 ϵ 之间的关系式:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (18-4)$$

式中, M 为被测物质的分子量; ρ 为该物质在 TK 下的密度; ϵ 可以通过实验测定。

但(18-4)式是假定分子与分子间无相互作用而推导得到的。所以它只适用于温度不太低的气相体系,对某些物质甚至根本无法获得气相状态。因此后来提出了用一种溶液来解决这一困难。溶液法的基本想法是,在无限稀释的非极性溶剂的溶液中,溶质分子所处的状态和气相时相近,于是无限稀释溶液中溶质的摩尔极化度 P_2^∞ ,就可以看作为(2-4)式中的 P 。

海台斯纳特首先利用稀释溶液的近似公式。

$$\epsilon_{\text{溶}} = \epsilon_1(1 + \alpha X_2) \quad (18-5)$$

$$\rho_{\text{溶}} = \rho_1(1 + \beta X_2) \quad (18-6)$$

再根据溶液的加和性,推导出无限稀释时溶质摩尔极化度的公式:

$$P = P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{3\alpha\varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} \quad (18-7)$$

上述(18-5)、(18-6)、(18-7)式中, $\varepsilon_{\text{溶}}$ 、 $\rho_{\text{溶}}$ 是溶液的介电常数和密度; M_2 、 X_2 是溶质的分子量和摩尔分数; ε_1 、 ρ_1 、 M_1 分别是溶剂的介电常数、密度和分子量; α 、 β 是分别与 $\varepsilon_{\text{溶}}-X_2$ 和 $\rho_{\text{溶}}-X_2$ 直线斜率有关的常数。上面已经提到, 在红外频率的电场下, 可以测得极性分子摩尔诱导极化度 $P_{\text{诱导}} = P_{\text{电子}} + P_{\text{原子}}$ 。但是在实验上由于条件的限制, 很难做到这一点。所以一般总是在高频电场下测定极性分子的电子极化度 $P_{\text{电子}}$ 。

根据光的电磁理论, 在同一频率的高频电场作用下, 透明物质的介电常数 ε 与折光率 n 的关系为:

$$\varepsilon = n^2 \quad (18-8)$$

习惯上用摩尔折射度 R_2 来表示高频区测得的极化度, 而此时, $P_{\text{转向}}=0$, $P_{\text{原子}}=0$, 则

$$R_2 = P_{\text{电子}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (18-9)$$

在稀溶液情况下, 还存在近似公式:

$$n_{\text{溶}} = n_1(1 + \gamma X_2) \quad (18-10)$$

同样, 从(18-9)式可以推导得无限稀释时, 溶质的摩尔折射度的公式:

$$P_{\text{电子}} = R_2^\infty = \lim_{X_2 \rightarrow 0} R_2 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} + \frac{6n_1^2 M_1 \gamma}{(n_1^2 + 2)^2 \rho_1} \quad (18-11)$$

上述(18-10)、(18-11)式中, $n_{\text{溶}}$ 是溶液的折射率, n_1 是溶剂的折射率, γ 是与 $n_{\text{溶}}-X_2$ 直线斜率有关的常数。

(3) 偶极矩的测定: 考虑到原子极化度通常只有电子极化度的 5%~15%, 而且 $P_{\text{转向}}$ 又比 $P_{\text{原子}}$ 大得多, 故常常忽视原子极化度。

从(18-2)、(18-3)、(18-7)和(18-11)式可得

$$P_2^\infty - R_2^\infty = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{KT} \quad (18-12)$$

上式把物质分子的微观性质偶极矩和它的宏观性质介电常数、密度、折射率联系起来, 分子的永久偶极矩就可用下面简化式计算:

$$\begin{aligned}\mu &= 0.0128\sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty)T} \\ &= 0.0426 \times 10^{30} \sqrt{P_2^\infty - R_2^\infty} (C \cdot m)\end{aligned}\quad (18-13)$$

在某种情况下，若需要考虑 $P_{\text{分子}}$ 影响时，只需对 P_2^∞ 作部分修正就行了。

上述测求极性分子偶极矩的方法称为溶液法。溶液法测溶质偶极矩与气相测得的真实值间存在偏差。造成这种现象的原因是由于非极性溶剂与极性溶质分子相互间的作用——“溶剂化”作用。这种偏差现象称为溶剂法测量偶极矩的“溶剂效应”。罗斯和赛奇等人曾对溶剂效应开展了研究，并推导出校正公式。有兴趣的读者可阅读复旦大学等编《物理化学实验》下册参考资料 [5]。

此外测定偶极矩的方法还有多种，如温度法、分子束法、分子光谱法及利用微波谱的斯诺克法等。这里就不一一介绍了。

(4) 介电常数的测定：介电常数是通过测定电容计算而得的。

我们知道，如果在电容器的两个极板间充以某种电解质，电容器的电容量就会增大。如果维持极板上的电荷量不变，那么充电解质的电容器二板间电势差就会减少。设 C_0 为极板间处于真空时的电容量， C 为充以电解质时的电容量，则 C 与 C_0 之比值 ε 称为该电解质的介电常数：

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (18-14)$$

法拉第在 1837 年就解释了这一现象，认为这是由于电解质在电场中极化而引起的。极化作用形成一反向电场，如图(18-3)所示，因而抵消了一部分外加电场。

测定电容的方法一般有电桥法、拍频法和谐振法，后二者为测定介电常数所常用，抗干扰性能好，精度高，但仪器价格较贵。本实验中采用电桥法，选用的仪器为 CC—6 型小电容测定仪。其桥路为变压器比例臂电桥。电桥平衡条件是：

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{\mu_2}{\mu_x} \quad (18-15)$$

C_x 为电容池二极之间的电容， C_s 为标准的差动电容器，调节 C_s ，只有当 $C_s=C_x$ 时， $\mu_2=\mu_1$ 。此时指示放大器的输出趋近于零(用表头指示)。 C_s 值可以从度盘上直接读出， C_x 值也即得到。

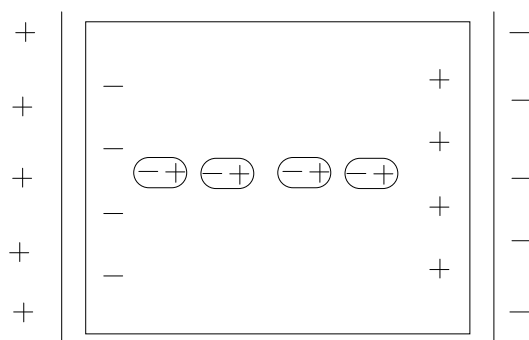


图 18-3 电解质在电场作用下极化而引起的反向电场

由于在电桥法测量电路中被测电容 C_x 二端都不能接地，因此恒温介质不能用水。本实验中采用介电常数很小的变压器油。变压器油从超级温槽中用循环泵压出，经电容池再回入。温度由超级恒温槽控制在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，电容池外壳兼作屏蔽之用，并直接插入仪器插孔上，这样就可以避免人体对测量的影响。

电容池插在小电容测量仪的插孔上呈现的电容 C_x 可看作电容池两电极间的电容 C_d 和 C_0 整个测试系统中的分布电容并联所构成，即 $C_x = C_0 + C_d$ ，显然， C_0 值随介质而异，而 C_d 是一个恒定值。如果直接将 C_x 值当作 C_0 值来计算，就会引进误差。因此，必须先求出 C_d 值（又称底值）并在以后的各次测量中给予扣除。

测求 C_d 的方法如下：

第一步，电容池盛空气，测定出 $C'_{\text{空}}$ ，

$$C'_{\text{空}} = C_{\text{空}} + C_d \quad (18-16)$$

第二步，电容池盛标准物质，测定出 $C'_{\text{标}}$ ，

$$C'_{\text{标}} = C_{\text{标}} + C_d \quad (18-17)$$

因 $C_{\text{空}}$ 与 $C_{\text{标}}$ 间有如下关系（近似将 $C_{\text{空}} = C_0$ ）：

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{标}}}{C_{\text{空}}} \quad (18-18)$$

将 (18-16)、(18-17) 和 (18-18) 三式联立求解，可得

$$C_d = \frac{\varepsilon C'_{\text{空}} - C'_{\text{标}}}{\varepsilon - 1} \quad (18-19)$$

$$C'_{\text{样}} = C_{\text{样}} + C_d$$

三、仪器与试剂

仪器：阿贝折光仪，小电容测量仪，电吹风，容量瓶(10mL)，干燥器，电容池。

试剂：四氯化碳(分析纯)， 乙酸乙酯(分析纯)。

四、实验内容与步骤

(1) 溶液配制：将 5 个干燥的容量瓶编号，分别称量空瓶重。在 2~5 号空瓶内分别加入 0.5mL、1.0mL、1.5mL 和 2.0mL 的乙酸乙酯再称重。然后在 1~5 号的 5 个瓶内加 CCl_4 至刻度，再称重。操作时应注意防止溶质、溶剂的挥发以及吸收极性较大的水汽。为此，溶液配好后应迅速盖上瓶塞，并置于干燥器中。

(2) 折光率的测定：用阿贝折光仪测定 CCl_4 及各配制溶液的折光率，注意测定时各样品需加样 3 次，每次读取三个数据。

(3) 介电常数的计算

五、数据处理

(1) 计算四氯化碳(CCl_4)的密度 ρ_1 和各溶液的密度 $\rho_{\text{密}}$ 及摩尔分数 X_2 。

$$M_{\text{CCl}_4} = 153.8$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 88.11$$

项目 \ 编号	1	2	3	4	5
瓶重(g)					
(瓶 + 酯) 重(g)					
(瓶 + 溶液) 重(g)					
(瓶容积)(mL)					
(酯重)(g)					
四氯化碳重(g)					
溶液重(g)					
密度 $\rho(g/mL)$					
摩尔分数 X_2					

(2) 四氯化碳及各溶液的折光率 n:

折光率 \ 编号	1	2	3	4	5
n_1					
n_2					
n_3					
$n_{\text{平均}}$					

(3) 计算 C_o 、 C_d 及各溶液的介电常数 ε :

$$C_o =$$

$$C_d =$$

编号	1	2	3	4	5
电容及介电常数					
$C'_{\text{样}}$					
C_d					
$C_{\text{样}}$					
$\varepsilon = C_{\text{样}} / C_o$					

(4) 作 $\varepsilon - X_2$ 图, 由直线斜率求得 α ;

作 $\rho - X_2$ 图, 由直线斜率求得 β ;

作 $n - X_2$ 图, 由直线斜率求得 γ 。

(5) 将 ρ_1 、 ε_1 、 α 、 β 值代入(2-7)式, 求得 P_2^∞

将 ρ_1 、 ε_1 、 β 、 γ 值代入(2-11)式, 求得 R_2^∞

(6) 将 P_2^∞ 、 R_2^∞ 值代入(2-13)式计算乙酸乙酯的永久偶极矩 μ 。

七、思考题

试分析本实验中误差的主要来源, 如何改进?

实验十九 磁化率的测定

一、实验目的

1. 了解磁化率的意义及磁化率和分子结构的关系。
2. 掌握古埃法(GOUY)测定物质的磁化率。

二、实验提要

(1) 物质的磁化率：物质的磁化率表征着物质的磁化能力。

物质置于外加磁场 \bar{H} 中，该物质内部的磁感应强度为：

$$\bar{B} = (1 + 4\pi\chi)\bar{H} \quad (19-1)$$

χ 称为单位磁化率(单位体积)，是物质一种宏观磁性质。化学上常用单位质量磁化率 X_m 或摩尔磁化率 X_M 来表示物质的磁性质。它们的定义是：

$$X_m = \frac{\chi}{\rho} \quad (19-2)$$

$$X_M = M \cdot X_m = \frac{M \cdot \chi}{\rho} \quad (19-3)$$

式中： ρ 是物质的密度， M 是摩尔质量。

由于 χ 是无量纲的量，故 X_m 和 X_M 的单位分别是 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$X_M < 0$ 的物质称为反磁性物质。原子分子中电子自旋已配对的物质一般是反磁性物质。反磁性的产生在于内部电子的轨道运动，在外磁场作用下产生拉摩运动，感应出一个诱导磁矩，磁矩的方向与外磁场相反。 $X_M > 0$ 的物质称为顺磁性物质。顺磁性一般是具有自旋未配对电子的物质。因为电子自旋未配对的原子或分子具有分子磁矩(亦称永久磁矩) μ_m ，由于热运动， μ_m 指向各个方向的机会相同，所以该磁矩的统计值等于 0，在外磁场作用下一方面分子磁矩会按着磁场方向排列，其磁化方向与外磁场方向相同，其磁化强度与外磁场成正比。另一方面物质内部电子的轨道运动也会产生拉摩运动，感应出诱导磁矩，其磁化方向与外磁场方向相反。所以顺磁性物质的摩尔磁化率 X_M 是摩尔顺磁化率 X_μ 和摩尔反磁化率 X_o 两部分之和。

$$X_M = X_\mu + X_o \quad (19-4)$$

但由于 $X_M \gg |X_o|$ 故顺磁性物质 $X_M > 0$ ，且近似地把 X_μ 当作 X_M ，即：

$$X_M = X_\mu \quad (19-5)$$

除反磁性物质和顺磁性物质外，还有少数物质的磁化率特别大，且磁化程度与外磁场之间并非正比关系，称为铁磁性物质。

(2) 顺磁磁化率 X_μ 和分子磁矩的关系，一般服从居里定律。

$$X_\mu = \frac{N\mu_m^2}{3KT} \quad (19-6)$$

式中：N——阿佛加德罗常数；

K——玻兹曼常数；

T——绝对温度。

由于 $X_M = X_\mu$ 因

$$X_M = \frac{N\mu_m^2 M}{3KT} \quad (19-7)$$

由(19-7)可得：

$$\begin{aligned} \mu_m &= \sqrt{\frac{3KX_M T}{N}} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3KX_M T}{N}} (\mu_B) \\ &= 2.828 \sqrt{X_M T} (\mu_B) \end{aligned} \quad (19-8)$$

式中： X_M —摩尔磁化率； μ_m — 分子磁矩；

μ_B —玻尔磁子； $\mu_B = 0.9274 \times 10^{-23} \text{J} / \text{T}$ 。

(19-8) 式将物质的宏观磁性质 X_M 和其微观性质 μ_m 联系起来。因此只要实验测得 X_M ，代入(3-8)式就可算出分子磁矩 μ_m 。

(3) 物质的分子磁矩 μ_m 和它所包含的未成对电子数 n 的关系：物质的顺磁主要来自于和电子自旋相关的磁矩(由于化学键使其轨道“冻结”)。电子有两个自旋状态。如果原子、分子或离子中有两个自旋状态的电子数不相等，则该物质在外磁场中就呈现顺磁性。这是由于每一个轨道上成对电子自旋所产生的磁矩是相互抵消的。所以只有尚未成对电子的物质才具有分子磁矩，它在外磁场中表现为顺磁性。

物质的分子磁矩 μ_m 和它所包含的未成对电子数 n 的关系可用下式表示：

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)} (\mu_B) \quad (19-9)$$

由(19-9)式得：

$$n = -1 + \sqrt{1 + \mu_m^2} \quad (19-10)$$

由实验测定 X_M ，代入(3-8)式，求出 μ_m ，再代入(19-10)式求出未成对的电子数 n 。理论值与实验值一定有误差，这是由于轨道磁矩完全被冻结的缘故。

(4) 根据未成对电子数判断络合物的配键类型：由(19-10)式算出的未成对电子数 n ，

对于研究原子或离子的电子结构，判断络合物的配键类型是很有意义的。

3d

4s

4p



图 19-1 Fe^{2+} 的在自由离子状态下的电子结构

络合物的价键理论认为：络合物可分为电价络合物和共价络合物。电价络合物是指中央离子与配位体之间靠静电库仑力结合起来，这种化学键称为电价配键。这时中央离子的电子结构不受配位体影响，基本上保持自由离子的电子结构。共价络合物则是以中央离子的空的价电子轨道接受配位体的孤对电子以形成共价电子重排，以腾出更多空的价电子轨道，并进行“杂化”，来容纳配位体的电子对。

例如， Fe^{2+} 在自由离子状态下的电子结构如图 3-2 所示。：

当它与 6 个水配位体形成络离 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 时，中央离子 Fe^{2+} 仍能保持着上述自由离子状态下的电子结构，故此络合物是电价络合物，当 Fe^{2+} 与 6 个 CN^- 配位体形成络离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 铁的电子重排，6 个 d 电子集中三个 d 轨道上，空出的 2 个 d 轨道和空的 s 和 p 轨道，进行杂化变成 d^2sp^3 杂化轨道(图 3-2)，以此来容纳 6 个 CN^- 中的 C 原子上的 6 对孤对电子，形成 6 个共价配键，电子自旋全部配对，是反磁性物质。

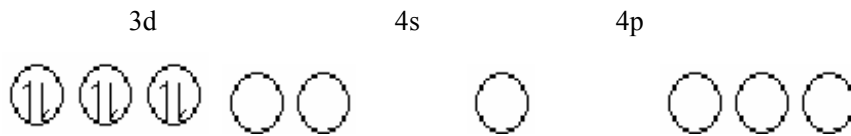


图 19-2 d^2sp^3 杂化轨道

(5) 古埃(GOUG)法测定磁化率 X_M ：本实验采用古埃磁天平法测定物质的 X_M

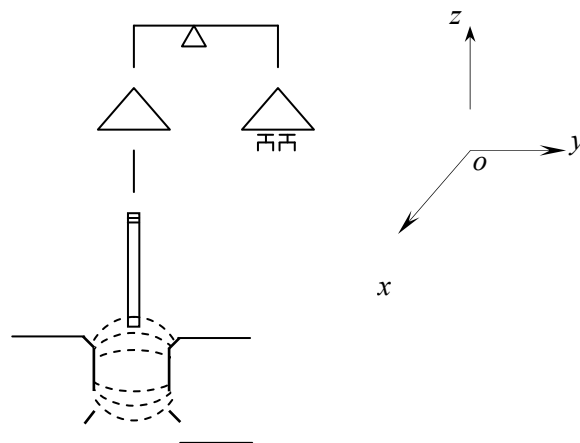


图 19-3 古埃(GOUG)磁天平示意图

将圆柱形样品管悬挂在天平的一个臂上，使样品管下端处于电磁铁两极中心，亦即磁场

强度 H 最强处。样品应足够长，使其上端所处的磁场强度 H 。可忽略不计。这样，圆形样品管就处在一个不均匀磁场中，则磁场对样品作用力 为：

$$f = \int_H^{H_0} (X - X_{\text{空}}) AH \frac{\partial H}{\partial S} ds \quad (19-11)$$

式中：A——样品截面积；

$X_{\text{空}}$ ——空气的磁化率；

S ——样品管轴方向；

$\frac{\partial H}{\partial S}$ ——磁场强度梯度；

H ——磁场中心强度；

H_0 ——样品顶端磁场强度。

假定空气的磁化率可以忽略，且 $H_0=0$ ，(19-11)式积分得：

$$f = \frac{1}{2} \times H^2 A$$

由天平称得装有被测样品的样品管和不装样品的空样品管，在加与不加磁场时的重量变化，求出： $f_2 = \Delta W_{\text{样品+空管}} \cdot g$

$$f_1 = \Delta W_{\text{空管}} \cdot g$$

显然作用样品的力 $f = f_2 - f_1$ ，于是有：

$$\frac{1}{2} XH^2 A = (\Delta W_{\text{样品+空管}} - \Delta W_{\text{空管}}) \cdot g \quad (19-12)$$

由于： $X_M = \frac{MX}{\rho}$ $\rho = \frac{W}{h \cdot A}$ 则有：

$$\begin{aligned} X_M &= \frac{2(\Delta W_{\text{样品+空管}} - \Delta W_{\text{空管}}) g \cdot hM}{WH^2} \\ &= \frac{(\Delta W_{\text{样品+空管}} - \Delta W_{\text{空管}}) h \cdot M \cdot \alpha}{W} \end{aligned} \quad (19-13)$$

(19-13)式中： $\Delta W_{\text{样品+空管}}$ 装有样品的样品管加磁场时的重量减去装有样品的样品管不加磁场时的重量；

$\Delta W_{\text{空管}}$ = 不装有样品的空样品管加磁场时的重量减去其不加磁场时的重量；

g ——重力加速度；

M ——为样品摩尔质量；

h ——样品实际高度(cm);

W ——样品在无磁场时的实际质量。

$$\alpha = \frac{2g}{H^2}$$

g 为常数, 且当电磁铁励磁电流 I 一定时, 则磁场强度 H 一定, 即 $I = \text{常数}$ 时, $H = \text{常数}$, 则 $\alpha = \text{常数}$ 。用已知磁化率的标准样品, 测定出 $\Delta W_{\text{样品+空瓶}}$ 、 $\Delta W_{\text{空管}}$ 、 W 和 h , 通过(19-13)式可求出该励磁电流下的 α 。

本实验用硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为标准样品, 已知其单位质量磁化率为:

$$X_m = \frac{9500}{T+1} \times 10^{-8}$$

式中, T 为绝对温度。

三、仪器与试剂

仪器: 古埃磁天平, 玻璃样品管, 温度计, 电吹风, 装样品工具(角匙、小漏斗、竹针)

试剂: 硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)

四、实验内容与步骤

(1) 样品管 ΔW 的测定: 小心将一个清洁、干燥的空样品管挂在古埃天平的挂钩上, 使样品管底部与磁极中心平齐, 准确称得空样品管重量。接通冷却水, 打开励磁电流开关, 使稳压器预热 15min 后, 由小到大慢慢旋转调节器, 使电流表指示 3A(即对电磁铁输入 3A 的电流)。此时电磁铁产生一个稳定的磁场, 在外加磁场下称取空样品管的重量。将电流缓慢降至零。再由小到大旋转调节器, 使电流表指向 3A, 再称重量。若与上一次测得数值接近, 就取它们的平均值作为加磁场时空样品管重量。

再把调节器旋转至零, 断开电源开关, 再称其空管重量, 与第一次称重取平均值, 作为不加磁场时空样品管重量。

(2) 用硫酸亚铁铵标定 α 值: 取下空样品管, 将研细的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 装入样品管(通过 1 漏斗)。装填时, 不断将样品管底部敲击桌面, 使粉末样品均匀填实。样品装至 9cm~13cm(12-15cm)左右, 用直尺准确测量样品高度 h (精确至 mm)。将管挂在磁天平挂钩上, 用上法(即实验步骤(1), 加磁场时电流仍准确 3A)。准确称量加磁场前后的重量, 最

后记录测定时的温度。测定完毕，将样品管中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 倒入回收瓶中。样品管洗净、干燥备用。

(3) 测定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率 X_m : 在同一样品管中，装入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，重复上述(2)的实验步骤。(4) 测定 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率 X_m : 在同一样品管中，装入 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 重复上述(2)的实验步骤。

五、数据处理

(1) 由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量磁化率和实验数据计算 α 值。

(2) 由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的测定数据计算它们的 X_M ，判断是顺磁物质还是反磁性物质。若是顺磁性物质，计算分子磁矩 μ_m 和未成对电子数 n 。

(3) 讨论 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的配键类型。

六、思考题

(1) 从理论上讲，不同励磁电流下测得的样品的摩尔磁化率 X_M 是否相同?

(2) 本实验计算公式做了哪些近似?

七、附录

1: 磁天平的使用

(1) 古埃磁天平包括电光天平、悬线、电磁线、励磁电源，外接电源为 220 伏交流电压。

(2) 励磁电流的升降应平稳、缓慢，严防突发性断电，以防止励磁线圈产生的反电动势将晶体管等元件击穿。具体操作如下:

加磁场，打开电源开关，逐渐调节电位器，让电流逐渐上升至需要电流。

去磁场，逐渐调节电位器，使电流逐渐减为零，然后关闭电源。

(3) 每次称量后应将天平盘托起。

2: 磁天平操作步骤说明

(1) 将特斯拉计的探头置于电磁铁的中心架中，调节特斯拉计的调零电位器，使其输出显示为零。

(2) 除下保护套，把特斯拉计探头平面垂直置于磁场两极中心，打开励磁电源的电源开关，调节电流调节电位器，使电流增加至特斯拉计显示“0.300T”，调整探头上下左右的位置，观察特斯拉计数字显示值使其输出最大，此乃探头最佳位置。用探头沿此位置的垂直线，测量离电磁铁中心多远处的磁场强度为零，这也就是样品管内应装样品的高度。关闭电源前，应调节励磁电源电流，使输出电流为零。

- (3) 用标准样品标定磁场强度的方法。先取一支清洁的干燥的空样品管悬挂在磁天平的挂钩上，使样品管正好与磁磁线中心线平齐，样品管不可与磁极接触，并与探头有合适的距离。准确称取空样品管的质量（H=0 时），得 $m_1(H_0)$ ，调节电流调节电位器，使特斯拉计显示“0.300T”（ H_1 ），迅速称得 $m_1(H_1)$ 。逐渐增大电流，使特斯拉计数字显示“0.350T”（ H_2 ），又称得 $m_1(H_2)$ 。将电流略微增大后再降至特斯拉计显示“0.350T”（ H_2 ），又称得 $m_2(H_2)$ 。将电流降至特斯拉计显示“0.300T”（ H_1 ）时，称得 $m_2(H_1)$ ，最后将电流调节至特斯拉计显示“0.000T”（ H_0 ）称得 $m_2(H_0)$ 。这样调节电流由小到大再由大到小的测定方法是为了抵消实验是磁场剩磁的影响。

$$\Delta m_{\text{空管}}(H_1) = 1/2[\Delta m_1(H_1) + \Delta m_2(H_1)]$$

$$\Delta m_{\text{空管}}(H_2) = 1/2[\Delta m_1(H_2) + \Delta m_2(H_2)]$$

$$\text{式中：} \Delta m_1(H_1) = m_1(H_1) - m_1(H_0); \Delta m_1(H_2) = m_1(H_2) - m_1(H_0)$$

$$\Delta m_2(H_1) = m_2(H_1) - m_2(H_0); \Delta m_2(H_2) = m_2(H_2) - m_2(H_0)$$

- (4) 4. 按步骤 2 所述高度，在样品管内装好样品并使样品均匀填实，挂在磁极中间。再按步骤 3 所述的先后顺序由小到大调节电流，使特斯拉计显示在不同点，同时称出该点的样品管和样品一起的质量。后按前述的方法由高调低电流。当特斯拉计显示不同点磁场强度时，同时称出该点电流下降时的样品管加样品的质量。

3: 注意事项

- (1) 调节电流时，应以平光的速度缓慢升降。
- (2) 关闭电源前，应调节励磁电源电流，使输出电流为零。
- (3) 霍尔探头是易损元件，测量时严禁用力过大、过猛及碰跌。
- (4) 霍尔探头不用时应将保护套套上。

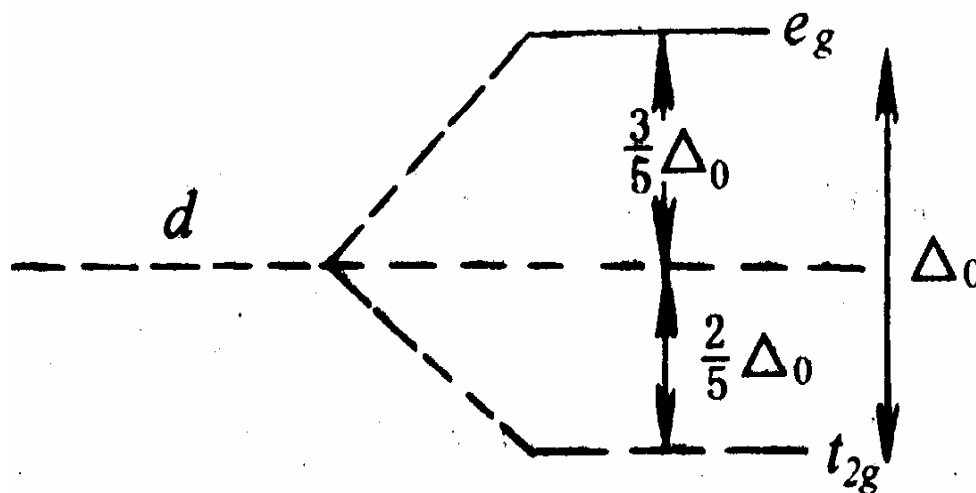
实验二十 Cr(III) 配合物八面体晶体场分裂能(Δ_o)的测定

一、实验目的

1. 在溶液中无机合成几种 Cr(III) 配合物
2. 测定其紫外可见光谱，计算分裂能
3. 了解不同配体对 Cr(III) d 轨道能级分裂的影响，并给出 Cr(III)配合物配体的光谱化学系列。

二、实验提要

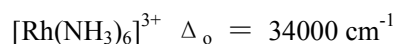
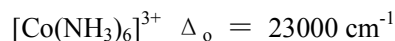
过渡金属离子形成配合物后，在配体场的作用下，金属离子的d 轨道分裂为能量不同的简并轨道。在八面体场的影响下，d 轨道分裂为两组： t_{2g} （三个简并轨道）和 e_g （二个简并轨道），后者能量较高（见下图）。

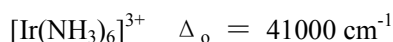


图d 轨道在八面体场的分裂能级图

e_g 和 t_{2g} 轨道之间的能量差为分裂能，以 Δ_o 表示。分裂能的大小与下列因素有关：

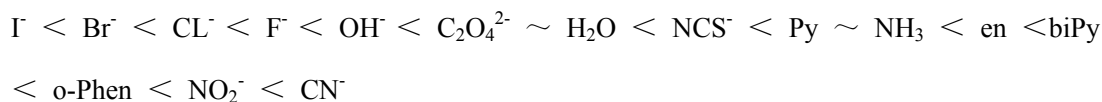
1. 配体相同， Δ_o 按下列次序递减：
平面正方形场 > 八面体场 > 四面体场
2. 对于含有高自旋的金属离子的八面体配合物，第一过渡系配合物其 Δ_o 值：二价离子是 $7500 \sim 12500 \text{ cm}^{-1}$ ，三价离子是 $14000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 。
3. 对于同族同价态的金属离子的相同配体八面体配合物，其 Δ_o 值从第一过渡系到第二过渡系增加 $40\% \sim 50\%$ ，由第二过渡系到第三过渡系大约增加 $25\% \sim 30\%$ 。例如：





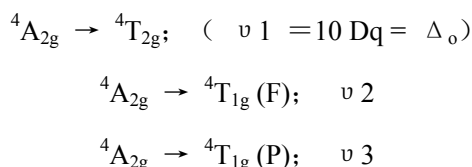
4. Δ_o 值

依实验所得的 Δ_o 值可知，同一过渡金属离子与不同配体所生成的配合物，其 Δ_o 值依次增大的顺序为：



上述次序称为光谱化学序列。

Cr^{3+} 离子 (d^3 组态) 配合物的电子光谱应有三个吸收峰，相应的 d 电子跃迁为



其中 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁的能量即为 Cr^{3+} 离子八面体配合物的分裂能 Δ_o 。故 Cr^{3+} 离子 (d^3) 的八面体场的分裂能可由最大波长的吸收峰位置，按下式计算而得：

$$\Delta_o = 1/\lambda \times 10^7 \quad (\text{cm}^{-1})$$

式中 λ 为波长 (nm)。

三、仪器与试剂

仪器：紫外分光光度计，电子分析天平，玻璃棒，电吹风，10mL 圆底烧瓶，冷凝管，胶头滴管，布氏漏斗，100mL 容量瓶，50mL 和 10mL 烧杯，

药品： $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，甲醇，丙酮，锌粉 (s)，乙二胺，无水与 95% 乙醇， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ ， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$ ， $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ ，EDTA 二钠盐 (s)。

四、实验内容与步骤

1. $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 的合成：

在 10mL 干燥圆底烧瓶中加入 1.35 g CrCl_3 和 2.5 mL 甲醇，待溶解后，再加入 0.05g 锌粉，加入小粒沸石后在瓶口装上回流冷凝管，在热水浴中回流。同时，量取 2 mL 乙二胺，用胶头滴管将乙二胺缓慢地从冷凝管口滴入烧瓶，此时水浴控制在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 。加完后继续回流 45min。反应完毕后，冰水浴冷至有沉淀析出，抽滤，沉淀用 10% 的乙二胺—甲醇溶液洗涤，最后再用 1 mL 95% 的乙醇洗涤粉末状黄色产物 $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ，空气中干燥，称量，保存于棕色瓶中，产率大于 70%。

2. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 的合成

在 10ml 水中溶解 0.6g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 1.4g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。再慢慢加入 0.5g 研细的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，并不断搅拌，

待反应完毕后，蒸发溶液近干，使晶体析出。冷却后用微型漏斗及吸滤瓶过滤，并用丙酮洗涤晶体，得到暗绿色的 $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 晶体，在烘箱内于 $110^\circ C$ 下烘干。

系列Cr(III)配合物溶液的配制:

1. 称取 $[Cr(en)_3]Cl_3$ (s) 0.30 g, 置于小烧杯中, 用少量去离子水溶解, 转移到 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度(0.009M)。
2. 称取0.7g EDTA 二钠盐 (s) 溶于50 mL 去离子水中, 加热使其全部溶解, 然后调节pH 值为3 ~ 5, 加入0.5 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (s) 稍加热, 得 $[CrEDTA]^-$ 配合物溶液, 取该溶液15 mL, 将该溶液转移到100 mL 该容量瓶中, 稀释至刻度 (0.0051M) 。
3. 称取 0.08g $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (s) 置于小烧杯中, 用少量去离子水溶解, 转移到 10 mL 容量瓶中, 稀释至刻度 。即得 $K[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2$ 溶液。
4. 称取0.02g $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, 溶于10mL去离子水中, 使其全部溶解得 $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ 配合物溶液。

六、分裂能的测定

在波长360~700 规范围里以去离子水为参比液, 用1 cm 比色皿, 在紫外分光光度计上, 测定4 个配合物溶液的吸收光谱。找出不同配体的配合物的最大吸收峰的波长

七、实验数据处理

配合物	λ_{max}/nm	$\Delta o/cm^{-1}$
$[Cr(en)_3]^{3+}$		
$[CrEDTA]^-$		
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$		
$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$		

八、注意

(1) $[Cr(en)_3]Cl_3$ 要在非水溶剂(甲醇或乙醚)中制备, 因在水溶液中 Cr^{3+} 离子与 H_2O 有很大的配位能力。在水溶液中加入碱性配体(如en), 由于Cr-O 键强, 只能得到胶状的 $Cr(OH)_3$ 沉淀:

九、思考题

1. 在测定吸收光谱时, 所配的配合物溶液的浓度是否要十分准确, 为什么?
2. 影响过渡元素离子分裂能的主要因素是哪些?
3. 实验得出的光谱化学序列是_____ , 与文献值是否一致?

实验二十一 $[\text{Cr(III)(SSA)(en)}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的合成及表征

一、实验目的

1. 培养综合运用表征结构的方法及培养分析问题的能力；
2. 学习使用x-ray 衍射对样品进行表征。

二、实验提要

铬是生物必需的微量元素，在酶的催化和加强糖代谢等方面具有重要作用。缺铬可使组织对胰岛素的敏感性降低，补充适量有机铬的化合物可以达到降低血糖、改善糖耐量等目的。目前用于营养补铬品的有机铬(III)化合物主要有烟酸铬、氨基酸铬和吡啶甲酸铬 Cr(pic)_3 等，其中 Cr(pic)_3 配合物是当前应用最广泛的营养补铬剂。然而，由于该营养补铬剂存在可能引起染色体损伤和DNA 的突变，诱发癌症的发生等缺点，它的使用已引起人们的怀疑。因此，合成高效、低毒、易吸收的新型有机铬配合物引起人们的关注。

本实验以5-磺基水杨酸和乙二胺作为配体，合成并表征了一种铬(III)配合物。

三、仪器与试剂

仪器：荧光光谱仪，紫外可见吸收光谱仪，红外光谱仪，元素分析仪，X-射线衍射仪。

试剂：5-磺基水杨酸(5-sulfosalicylic acid, SSA), 无水乙二胺(ethylenediamine, en), 六水合氯化铬($\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 锌粒, 三羟甲基氨基甲烷(Tris), 乙二胺四乙酸(EDTA)等均为分析纯试剂。

四、实验内容与步骤

1. $[\text{Cr(III)(SSA)(en)}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的制备

称取0.665 g (2.50 mmol) $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.645 g (2.50 mmol) 5-磺基水杨酸置于100 mL 圆底烧瓶中，加入30 mL 无水乙醇溶解，并投入0.1 g 锌粒加热回流，缓慢滴入2 mL 无水乙二胺，溶液的颜色由绿色变为红色，继续反应30 min，冷却后析出大量粉红色粉末。抽滤，先后用无水乙醇和乙醚洗涤三到五次，室温干燥至恒重，称量计算产率（82%左右）。滤液经室温放置数周后析出少量红色晶体。

2. 产品的表征

(1) 测定紫外吸收光谱

分别用蒸馏水配制(a) $[\text{SSA}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $[\text{Cr(SSA)(en)}_2] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $[\text{Cr(SSA)(en)}_2] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液，用1 cm 比色皿，以蒸馏水为参比，在UV-vis分光

光度计上，记录波长范围为200~600 nm 的吸收光谱。（同样条件下 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ d-d 跃迁峰分别在406 和574 nm, $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ 的分别为348 和448 nm）。

(2) 测定荧光光谱

在360~480 nm 范围内测定5-磺基水杨酸和金属配合物水溶液(pH 7.4)的荧光光谱。

(3) 测定红外光谱

将样品用KBr 压片，在红外光谱仪上记录4000~400 cm^{-1} 范围的红外光谱图，并标识其主要的特征吸收峰。

(4) 采用Mo K α 射线测定晶体结构数据，并进行分析

五、注意

配合物要在非水溶剂中制备，因在水溶液中 Cr^{3+} 离子与 H_2O 有很大的配位能力。

七、思考题

1. 为什么要同时对配体5-磺基水杨酸和配合物测定紫外可见吸收光谱、荧光光谱，红外光谱？对上述光谱数据的分析可得出什么结论？
2. 在配合物中羰基特征吸收峰是否存在？为什么？
3. 将测得配合物晶体结构主要的键长和键角列于表。指出该晶体属于什么晶系，空间点群为什么？中心铬离子是以六配位形成什么样的八面体结构？