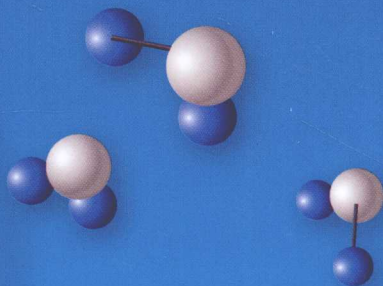


大学化学实验新体系系列教材

新编大学化学实验(三)

—— 仪器与参数测量



化学工业出版社 | 教学资源网
www.cipedu.com.cn
专业教学服务支持平台

ISBN 978-7-122-08664-8



9 787122 086648 >

定价: 20.00元

《大学化学实验新体系系列教材》共包括四个分册：基础知识与仪器、基本操作、仪器与参数测量、综合与设计性实验。本书是第三分册。

本书分为物理化学参数测量实验、物系特性实验、物质结构实验、电学实验、光谱学实验、色谱及其它实验共六章。对测试实验中常用仪器的原理、作用与操作方法进行了简要介绍，附录中列出了常用实验数据与物性常数，供读者使用时查阅。

该书内容广泛而新颖，适用于化学、化工、环境、生物、制药、材料等专业的本科生和研究生使用，也可供从事化学实验和科研的相关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

新编大学化学实验 (三)——仪器与参数测量/扬州
大学等合编. —北京: 化学工业出版社, 2010.8
(大学化学实验新体系系列教材)
ISBN 978-7-122-08664-8

I. 新… II. 扬… III. 化学实验-高等学校-教材
IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 105495 号

责任编辑: 宋林青 袁俊红

文字编辑: 向 东

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 字数 268 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

《新编大学化学实验》编委会

总 主 编：刁国旺

副总主编：薛怀国 沐来龙 许兴友 张根成

邵 荣 堵锡华 马卫兴

编 委（以姓名拼音为序）：

蔡照胜（盐城工学院）	仇立干（盐城师范学院）
陈 艳（徐州工程学院）	沙 鸥（淮海工学院）
刁国旺（扬州大学）	邵 荣（盐城工学院）
丁元华（扬州大学）	王佩玉（扬州大学）
堵锡华（徐州工程学院）	王香善（徐州师范大学）
冯长君（徐州师范大学）	许兴友（淮阴工学院）
李 亮（徐州师范大学）	薛怀国（扬州大学）
李增光（扬州大学）	颜朝国（扬州大学）
李宗伟（扬州大学）	严 新（盐城工学院）
刘 巍（扬州大学）	杨锦明（盐城师范学院）
刘英红（淮海工学院）	张根成（盐城师范学院）
马卫兴（淮海工学院）	朱霞石（扬州大学）
沐来龙（徐州师范大学）	

《新编大学化学实验（三）—— 仪器与参数测量》编写组

主 编：丁元华

副主编：李 亮 严 新 冯长君

参 编（以姓名拼音为序）：

刁国旺	杜本妮	高淑云	嵇正平	管盘铭
阚锦晴	李鸣建	刘天晴	刘英红	单 丹
沈 明	王佩玉	王 洋	吴 昊	吴继法
解 菊	薛怀国	杨 晨	杨 春	于素华
张为超	朱霞石	庄文昌		

艺、制药工程及高分子材料与工程等专业近 4000 名学生中使用, 师生普遍反映良好, 该教材也被评为普通高等教育“十一五”国家级规划教材和江苏省精品教材。但在实际使用过程中, 也发现原教材存在诸多不足。为此, 扬州大学、徐州师范大学以及盐城师范学院、盐城工学院、徐州工程学院、淮海工学院和淮阴工学院一起于 2008 年春在扬州召开了实验教学改革经验交流会及实验教材建设会议, 在充分肯定《大学化学实验》教材取得成功经验的基础上, 也提出了许多建设性的建议, 并决定成立《新编大学化学实验》编写委员会, 对《大学化学实验》教材进行改编。会议决定, 《新编大学化学实验》仍沿用《大学化学实验》的编写体系, 即全套共由四个分册组成, 第一分册介绍实验基础知识、基本理论和基本操作以及常规仪器的使用方法等, 刘巍任主编; 第二分册为化学实验基本操作实验, 朱霞石任主编; 第三分册为仪器及参数测量类实验, 丁元华任主编; 第四分册为综合与探究实验, 颜朝国任主编。全书由刁国旺任总主编, 薛怀国、沐来龙、许兴友、张根成、邵荣、杜锡华和马卫兴等任副总主编, 刁国旺、薛怀国负责全套教材的统稿工作。

本次改编时, 在保留原教材编写体系的同时, 根据实际教学需要, 又作了以下几点调整:

(1) 为反映实验教学的发展历史, 同时也为适应不同学校的教学需求, 适当增加了部分基础实验内容, 安排了部分利用自动化程度相对较低的仪器进行测量的实验, 有利于加深学生对实验测量基本原理的认识。

(2) 为强化实验的可操作性, 注意从科研和生产实践中选择实验内容。

(3) 考虑到现代分析技术发展迅速, 在仪器介绍部分, 增加了现代分析技术经常使用的较先进仪器的介绍, 以适应不同教学之需要, 也可供相关专业人员参考。

(4) 部分实验提供了多种实验方案, 一方面可拓宽学生的知识视野, 同时也便于不同院校根据自身的实验条件选择适合自己的教学方案。

(5) 吸收了近几年实验教学改革的最新研究成果。

全套教材共收编教学实验 214 个, 涉及基础化学实验教学各个分支的教学内容, 各校可根据具体教学需求, 自主选择相关的教学内容。

希望本套教材的出版, 能为我国高等教育化学实验教学的改革添砖加瓦。

本套教材是参编院校从事基础化学实验教学工作者多年来教学经验的总结, 编写过程中得到扬州大学郭荣教授、胡效亚教授等的关心和支持; 北京大学高盘良教授担任本套教材的审稿工作, 提出了许多建设性的意见, 并欣然为本书作序, 在此一并表示谢意!

本套教材由扬州大学出版基金资助。

由于编者水平有限, 加之时间仓促, 不足之处在所难免, 恳请广大读者提出宝贵意见和建议, 以便再版时修改。

编委会
2010 年 5 月

前 言

本书是《新编大学化学实验》丛书的第三分册，主要包括各类仪器操作和各种物理参量的测量与分析等实验。本书是在扬州大学和徐州师范大学多年来实验教学的基础上，结合仪器类基础实验在教学内容、教学方法以及教学仪器等方面的发展和变化，组织内容编写而成的，可用作综合性大学和高等师范院校化学、化工、材料、生物、冶金、食品、环境、医药等相关专业学生的仪器类及参数测量基础实验教材，也可供从事大学化学实验工作的人员参考。

本册共分为六章，即物理化学参数测量实验、物系特性实验、物质结构实验、电学实验、光谱学实验、色谱及其它实验六个方面共计 50 个实验。每个实验均包括实验目的、基本原理、仪器与试剂、实验步骤、结果与讨论、注意事项、思考题、拓展与应用、参考文献九个部分。一些实验常用的数据资料以附录形式给出，以方便使用。

本册实验内容力求简洁，突出实验教学重点，便于学生预习和独立进行实验。每个实验后设置的“注意事项”和“拓展与应用”栏目便于引导学生注意实验细节，掌握实验关键，以加强对实验的思考和讨论该实验的相关问题，包括该实验所用研究方法的优缺点，同类研究方法或测试手段的介绍和实际应用等。本书在注重基础性实验、强化学生基本训练的同时，注重与科研前沿和实际应用相结合，拓宽某些经典实验的内容，增加了有关学科最新进展的实验和仪器表征与分析技能的实验，进一步激发学生的兴趣，为培养学生的科研能力和创新能力打基础。

本册由丁元华任主编，李亮、严新、冯长君任副主编。其中实验 1.1、1.2 由阚锦晴编写；实验 1.3、1.4 由单丹编写；实验 1.5、1.6 由刘天晴编写；实验 1.7、4.1 由张为超编写；实验 1.8 由李鸣建编写；实验 1.9~1.11、附录由丁元华编写；实验 1.12、2.6 由薛怀国编写；实验 2.1 由杜本妮编写；实验 2.2 由吴继法编写；实验 2.3、2.9 由沈明编写；实验 2.4、2.5 由刁国旺编写；实验 2.7、2.8 由李亮编写；实验 2.10 由庄文昌编写；实验 3.1 由冯长君编写；实验 3.2 由解菊编写；实验 3.3、3.4 由菅盘铭编写；实验 4.2~4.4 由于素华编写；实验 4.5、4.6 由刘英红编写；实验 5.1 由严新编写；实验 5.2、5.10 由杨晨编写；实验 5.3、5.4 由高淑云编写；实验 5.5、5.6 由朱霞石编写；实验 5.7、6.6~6.8 由吴昊编写；实验 5.8 由王洋编写；实验 5.9 由嵇正平编写；实验 6.1、6.2 由王佩玉编写；实验 6.3~6.5 由杨春编写。全套教材由刁国旺教授和薛怀国教授主审统稿。

由于编者水平有限，书中的不足之处在所难免，敬请有关专家和广大读者批评指正，以便再版时修改。

编者
2010 年 5 月

第 1 章 物理化学参数测量实验

实验 1.1 燃烧热的测定

【实验目的】

1. 掌握物质燃烧热测定的基本原理和方法。
2. 了解 G3500 氧弹量热计的原理及构造，掌握其操作技巧。
3. 掌握雷诺校正的基本原理。
4. 了解高压钢瓶安全使用常识。
5. 了解精确测量温度的方法。

【基本原理】

燃烧热是指在一定条件下 1mol 物质完全燃烧所放出的热。许多物质的燃烧热数据文献中已有报道。物质的燃烧热通常用氧弹式量热计测量（图 1.1-1，其基本原理和使用方法详见本丛书第一分册）。利用氧弹式量热计测定物质的燃烧热可为生物化学、药物制造、环境监测、食品、燃料、建筑材料的热值提供基础研究手段，有着十分广泛的应用。

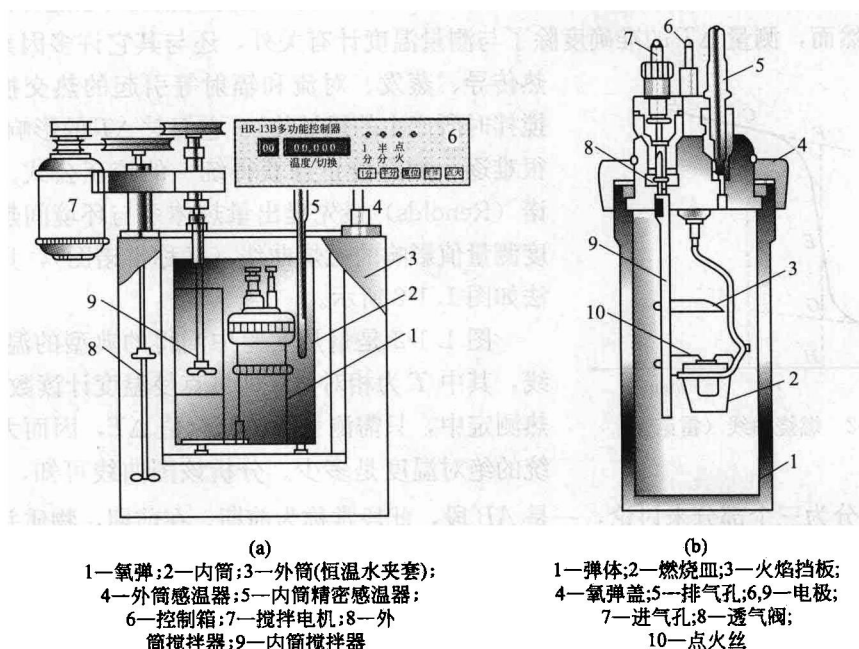


图 1.1-1 数显型氧弹式量热计 (a) 和氧弹构造简图 (b)

物质在恒容条件下燃烧时体系不对外做体积功。根据热力学第一定律可知，物质的恒容燃烧热等于体系内能的变化，即：

$$Q_V = \Delta U \quad (1.1-1)$$

式中, Q_V 为恒容燃烧热, ΔU 为体系内能的变化值。

设有 n mol 被测物质置于充氧的氧弹式量热计中使其完全燃烧, 燃烧时放出的热量使体系温度升高 ΔT , 可由式(1.1-2) 计算体系实际放出的恒容热 Q_V :

$$Q_V = C_V \Delta T \quad (1.1-2)$$

式中, C_V 为体系的恒容热容, 可用已知燃烧热的标准物质进行测定。则被测物质的摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$ 可用下式计算:

$$Q_{V,m} = Q_V / n \quad (1.1-3)$$

由实验中测得的恒容燃烧热 Q_V 可求得恒压燃烧热 Q_p :

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = Q_V + p\Delta V \quad (1.1-4)$$

式中, ΔH 为反应的焓变; p 为反应压力; ΔV 为反应前后体积的变化。由于相同质量的凝聚态物质与气态物质相比, 凝聚态物质的体积可忽略不计, 则 ΔV 可近似为反应前后气体物质的体积变化。设反应前后气态物质物质的量的变化为 Δn , 并设气态物质为理想气体, 则:

$$p\Delta V = \Delta n RT \quad (1.1-5)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta n RT \quad (1.1-6)$$

反应热效应的数值与温度有关, 燃烧热也如此。其与温度的关系为:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p \quad (1.1-7)$$

式中, ΔC_p 为燃烧反应产物与反应物的恒压热容差, 是温度的函数。通常, 温度对热效应影响不大。在较小的温度范围内, 可将反应的热效应看成与温度无关的常数。

从上面的讨论可知: 测量物质的燃烧热, 关键是准确测量物质燃烧时引起体系的温度升高值 ΔT 。然而, 测量 ΔT 的准确度除了与测量温度计有关外, 还与其它许多因素有关(如

热传导、蒸发、对流和辐射等引起的热交换, 搅拌器搅拌时所产生的机械热)。它们对 ΔT 的影响非常复杂, 很难逐一加以校正并获得统一的校正公式。为此, 雷诺(Renolds)最先提出量热体系与环境间热交换对温度测量值影响的燃烧曲线(又称雷诺图), 具体校正方法如图 1.1-2 所示。

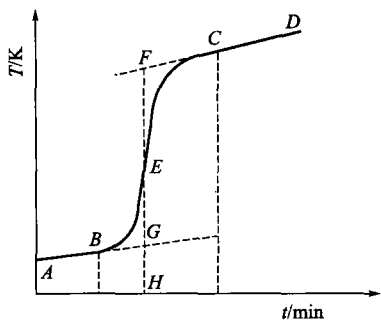


图 1.1-2 燃烧曲线(雷诺图)

图 1.1-2 是量热实验中测得的典型的温度-时间曲线, 其中 T 为相对值(即贝克曼温度计读数)。在燃烧热测定中, 只需测量温度变化值 ΔT , 因而不需知道系统的绝对温度是多少。分析该图曲线可知, 此温度-时

间曲线可以分为三个部分来讨论, 一是 AB 段, 此段常称为前期。在前期, 物质并没有被点火燃烧, 温度随时间的变化是由于搅拌热和其它热交换所引起的, 温度变化比较平缓。至 B 点时, 物质被点火, 系统温度上升比较显著, 直至 C 点, BC 段称为主期。主期以后的 CD 段称为后期。主期之所以不能很快过渡到后期, 也是由热滞后性等许多其它因素引起的。校正方法是分别作出曲线的前期和后期的切线并用虚线延长。在主期内作一垂线 FH 使其分别与前后期切线的延长线交于 G 、 F 点。作垂线时应注意使垂线、主期温升曲线分别与前后期切线的延长线所围成的面积 S_{BGE} 和 S_{CFE} 相等, 则 F 、 G 两点的温差即为系统内部由于燃

【结果与讨论】

1. 分别绘制苯甲酸及硬脂酸燃烧过程的温度-时间曲线,通过雷诺校正图求出它们在燃烧前后引起的实际温升值 ΔT_1 和 ΔT_2 。

2. 仪器热容 C_V 的计算

已知苯甲酸在 25°C 时的恒压比燃烧热 $Q'_p = -26465\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 据式(1.1-6)可以求得其恒容比燃烧热 Q'_V 。又已知点火丝的恒容燃烧热值为 $-3136\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 则仪器的恒容热容 C_V 可用下式计算:

$$C_V = (-Q'_V m_1 + 3136 m_0) / \Delta T_1 \quad (1.1-8)$$

式中, m_1 和 m_0 分别为燃烧掉的苯甲酸和点火丝的质量。

3. 硬脂酸燃烧热的计算

硬脂酸燃烧时放出的热量 Q_V 可通过下式计算:

$$Q_V = -C_V \Delta T_2 + 3136 m_0 \quad (1.1-9)$$

将 Q_V 代入式(1.1-3) 计算硬脂酸的摩尔恒容燃烧热 $Q_{V,m}$, 再据式(1.1-6) 计算硬脂酸的摩尔恒压燃烧热 $Q_{p,m}$, 并与文献值比较(硬脂酸的摩尔质量为 $284\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 恒压摩尔燃烧热的文献值为 $11275\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

【注意事项】

1. 每次燃烧结束后,一定要擦干氧弹内部的水,否则会影响实验结果。每次整个实验做完后,不仅要擦干氧弹内部的水,氧弹外部也要擦干,以防生锈。

2. 本实验的关键之一是点火丝的安装成功与否,在点火前务必要检查氧弹两电极间的导通情况。

3. 若系统的绝热性能不好时,在雷诺校正图上可能会出现 CD 段斜率为负,这主要是由于系统内热量的散失所致。

【思考题】

1. 什么是雷诺校正?为什么要进行雷诺校正?
2. 搅拌速度对准确测量是否有影响,为什么?
3. 试述本实验中可能引入的系统误差。
4. 燃烧热测定实验中,为什么要将氧弹中的空气赶净?如果没有赶净氧弹中的空气,对实验结果有何影响,如何校正?

【拓展与应用】

1. 在燃烧热测定实验中,除采用本实验的电子贝克曼温度计测量燃烧过程中温度变化外,早期主要采用玻璃贝克曼温度计测量燃烧过程中的温度变化(见本丛书第一分册仪器部分)。对初学者,玻璃贝克曼温度计难以调节、易损坏,已逐渐被前者所代替。

2. 氧弹式量热计既可测量固态可燃物的燃烧热,也可测量液态可燃物的燃烧热。高沸点液态油类,可直接置于燃烧皿中,用棉线等引燃测定(计算时须扣除其燃烧热值)。对于低沸点可燃物,应先将其密封,以免挥发。可燃物的密封可用聚乙烯塑料袋封装(计算时亦须扣除其燃烧热值),或用小玻璃泡封装,再将引燃物置于被封装的可燃物上,将其烧裂引燃测定。

3. 氧弹式量热计测量物质燃烧热的体系已不限于有机物,已扩展到液体燃烧热、苯共振能和固体分解焓的测定等。

【参考文献】

1. 复旦大学等编. 物理化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1979.
2. 阚锦晴, 刁国旺. 物理化学实验中的两则改进措施. 实验室研究与探索, 1991, (4): 98.
3. 朱京, 陈卫, 金贤德等. 液体燃烧热和苯共振能的测定. 化学通报, 1984, (3): 50.
4. 刁国旺, 阚锦晴, 刘天晴编著. 物理化学实验. 北京: 兵器工业出版社, 1993.
5. 粟智. 氧弹燃烧法测定固体的分解焓. 化学通报, 2006, (4): 313.

实验 1.2 液体饱和蒸气压的测定——动态法**【实验目的】**

1. 了解用动态法测定液体饱和蒸气压的方法和原理。
2. 了解真空装置的构造及其操作注意事项。
3. 了解压力、真空度的测量及其校正方法。
4. 掌握饱和蒸气压法测定液体气化热的基本原理和方法。

【基本原理】

在一定的温度下, 液体与其蒸气达到平衡时的蒸气压力, 称为这种液体在该温度下的饱和蒸气压 (简称蒸气压)。

液体的饱和蒸气压 p 与温度 T 间的关系可用克劳修斯-克拉贝龙方程式表示:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{RT^2} \quad (1.2-1)$$

式中, R 为气体常数; $\Delta_v H_m$ 为液体的摩尔气化热, 通常随温度变化而变化。但若温度变化范围不大, $\Delta_v H_m$ 可视为与温度无关的常数, 则式(1.2-1)可写成积分形式:

$$\lg p = -\frac{\Delta_v H_m}{2.303RT} + C \quad (1.2-2)$$

式中, C 为积分常数。以 $\lg p$ 对 $1/T$ 作图得一直线, 从直线的斜率可求得 $\Delta_v H_m$ 。 T 为当液体饱和蒸气压 p 与其受到的外压 p_0 相等时的温度值, 即沸腾温度。本实验采用动态法测定液体的饱和蒸气压 p 与温度 T 的关系曲线, 并用内插法求得压力为 101325Pa 时对应的沸腾温度值 T_b , 即被测液体的正常沸点。

【仪器与试剂】

仪器: WHK-1 真空系统 (自制), 500W 电热套, 1kW 调压器, 500mL 三颈烧瓶, 带旋塞的尖嘴毛细管, 精密温度计 (50~100℃, 精度为 0.1℃), 普通温度计 (0~100℃, 精度为 1℃)。

试剂: 蒸馏水, 真空脂。

【实验步骤】

1. 准确读取实验时的大气压值 (操作步骤见本丛书第一分册, 为防止大气压的变化影响测量结果, 实验过程中至少应读取三次大气压值)。

2. 按图 1.2-1 连接好仪器。将洁净干燥的三颈烧瓶 2 与冷凝管 7 相连, 打开二通旋塞 8 和 11, 关闭进气毛细管旋塞 6 和 9 以及抽气旋塞 10。使真空泵与大气相通, 开启真空泵电

较, 计算测量相对误差。

4. 利用误差传递理论, 分析温度、压力的测量精度对平均摩尔气化热的影响。

【注意事项】

1. 为了保证实验的测量精度, 必须选用新鲜蒸馏水, 不可多次重复使用。
2. 系统减压时应缓慢进行, 不得使水因减压倒吸到缓冲管中。如不小心倒吸到缓冲管中, 应及时清除, 以免影响测量结果。
3. 标准口涂真空油脂时, 只能涂下面 $2/3$ 左右, 以免沾污被测系统。
4. 开、关真空泵前, 均应将其与大气接通。

【思考题】

1. 正常沸点与沸腾温度有何区别?
2. 系统放空后, 有时测得的沸腾温度大于 100°C , 分析可能的原因。
3. 在测量大气压下的沸腾温度时, 为什么一定要打开旋塞 9?
4. 打开和关闭机械泵时, 为什么总要先将其放空?
5. 简述福廷式气压计的使用注意事项。

【拓展与应用】

1. 在饱和蒸气压测定实验中, 除采用本实验的机械压力计测量体系的压力外, 还可采用 U 形压差计或数字压力计测量系统的压力 (见本丛书第一分册仪器部分)。

2. 测定蒸气压常有三种方法。①动态法: 在不同的外界压力下测定液体沸点的方法。这种方法是基于液体的蒸气压与外界压力相等时液体会沸腾, 沸腾时的温度就是液体的沸点。②静态法: 在一定温度下直接测定被测液体蒸气压的方法, 它要求被测体系内无其它气体。③饱和气流法: 在一定温度和压力下, 把载气缓慢地通过待测物质, 使载气被待测物质的蒸气所饱和, 然后用另外一种物质吸收载气中待测物质的蒸气, 测定一定体积的载气中待测物质蒸气的质量, 计算出被测液体的分压。这种方法一般适用于常温下蒸气压较低的待测物质平衡压力的测量。

3. 饱和蒸气压是液体最重要的物性之一, 是液体挥发能力大小的重要标志。它广泛应用于化工过程的热力学基础研究和生产过程的控制, 如化工生产中将其用于解决干燥法除去湿物料中水分的必要条件、蒸气冷凝传热过程和离心泵汽蚀及安装高度的计算问题等。

【参考文献】

1. 刁国旺, 阚锦晴, 刘天晴编著. 物理化学实验. 北京: 兵器工业出版社, 1993.
2. 天津大学物理化学教研室编. 物理化学: 上册. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003.
3. 崔志娱, 李竞庆, 田宜灵. 一种简易蒸气压测定方法. 化学通报, 1986, (11): 41.
4. 吴子生, 严忠编. 物理化学实验指导书. 长春: 东北师范大学出版社, 1995.

实验 1.3 氨基甲酸铵分解压的测定——静态法

【实验目的】

1. 了解静态法测定固态物质分解压的方法和原理。

故不易保存,也无市售商品供应,一般是需要时临时制备。其制备方法是将氨气及 CO_2 气体分别通过各自的干燥塔后,再一起通入一种温度较低的液体(如无水乙醇)中使其生成氨基甲酸铵。也可将上述干燥后的气体通入干燥的塑料袋中,直接在气相中反应,生成氨基甲酸铵。其中部分黏附于袋壁上的氨基甲酸铵,只要稍加搓揉即可掉下,便于收集样品。

2. 测量过程中应仔细控制进气压力,加入过快会引起空气倒吸入样品球中,尤其在降温法测量过程中,由于温度的下降,氨基甲酸铵的分解压下降。为避免空气倒吸,应微微开启旋塞 6,使系统同步减压。

3. 无论在任何一步发生空气倒吸现象,均应重复实验步骤 6 与 7,重新赶气,直至达到要求。

4. 进气与抽气均应缓慢进行,快速进气会使平衡管中液封液体反冲入样品管中,将样品覆盖,影响实验测量。

【思考题】

1. 开启和关闭真空泵应注意哪几点?
2. 如何判别平衡管中盛装氨基甲酸铵的小球一侧中空气是否赶净?如果不赶净空气对实验结果有何影响?
3. 影响本实验准确度的因素有哪些?
4. 如果氨基甲酸铵已经受潮,实验时有何现象?
5. 如何保存氨基甲酸铵?

【拓展与应用】

1. 由于 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 易吸水,故在制备及保存时使用的容器都应保持干燥。若 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 吸水,则生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_4HCO_3 ,就会给实验结果带来误差。

2. 本实验的装置与测定液体饱和蒸气压的装置相似,故本装置也可用来测定液体的饱和蒸气压。

【参考文献】

1. 刁国旺,阚锦晴,刘天晴编著.物理化学实验.北京:兵器工业出版社,1993.
2. 复旦大学等编.物理化学实验.第2版.北京:高等教育出版社,1993.
3. 罗澄源等编.物理化学实验.第3版.北京:高等教育出版社,1991.
4. 清华大学化学系物理化学教研室编.物理化学实验.北京:清华大学出版社,1991.

实验 1.4 离子迁移数的测定——界面移动法

【实验目的】

1. 掌握测定离子迁移数的原理和方法,加深对离子迁移数概念的理解。
2. 采用界面移动法测定 H^+ 的迁移数,掌握其方法和技术。
3. 观察在电场作用下离子的迁移现象。

【基本原理】

电解质溶液的导电是靠溶液内的离子定向迁移和电极反应来实现的。而通过溶液的总电

3. 分析本实验中可能产生的误差, 其中哪些是最主要的误差?

【拓展与应用】

测定离子迁移数除界面移动法外, 还有希脱夫 (Hittorf) 法和电动势法。希托夫法测定离子迁移数的优点是原理简单, 它是根据电解前后在两极区由于离子迁移与电极反应导致电极区溶液浓度的变化。此法适用面较广, 但要配置库仑计及繁多的溶液浓度分析工作, 不易得到准确的结果。电动势法则是通过测量浓差电池的电动势和计算所测离子的迁移数, 该方法由于实验条件比较苛刻而不常用。

【参考文献】

1. 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学: 下册. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 1990.
2. 北京大学化学系物理化学教研室. 物理化学实验. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 1995.
3. 黄泰山等编著. 新编物理化学实验. 厦门: 厦门大学出版社, 1999.

实验 1.5 乙酸电离常数的测定

I. 电导法

【实验目的】

1. 掌握电导测量的基本原理和方法。
2. 学会使用电导率法测定乙酸的电离平衡常数。

【基本原理】

AB 型弱电解质 (如 HAc) 在溶液中达到电离平衡时, 其电离平衡常数 ($K_c^\ominus$) 与浓度 (c)、电离度 (α_c) 间存在如下关系:

$$K_c^\ominus = \frac{\frac{c}{c^\ominus} \alpha_c^2}{1 - \alpha_c} \quad (1.5-1)$$

式中, $c^\ominus$ 为标准态浓度, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在一定温度下 $K_c^\ominus$ 是常数, 因此通过测定 AB 型弱电解质在不同浓度时的电离度 α_c , 代入式 (1.5-1), 可以求出 K_c 。

醋酸溶液的电离度可用电导法测定, 溶液的电导用电导率仪测定。对于弱电解质, 电离度 α_c 等于浓度为 c 时的摩尔电导 (Λ_m) 和溶液在无限稀释时的摩尔电导 (Λ_m^∞) 之比, 即:

$$\alpha_c = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (1.5-2)$$

将式 (1.5-2) 代入式 (1.5-1):

$$K_c^\ominus = \frac{\frac{c}{c^\ominus} \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \quad (1.5-3)$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (1.5-4)$$

$$\frac{\kappa}{c^\ominus} = K_c^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2 \frac{c}{\kappa} - K_c^\ominus \Lambda_m^\infty \quad (1.5-5)$$

0.1000 mol·L⁻¹ 的 HAc 溶液的电导率，一并记入表 1.5-1。

表 1.5-1 25℃ 不同 HAc 浓度时的电导率

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	κ		$\frac{c}{\kappa}$	$K_c^\ominus$	Δ_m^∞
	测量值	平均值			
0.0005					
0.0010					
0.0050					
0.0100					
0.0500					
0.1000					

5. 同法测定电导水的电导率，重复测定三次。以校正电导水对溶液电导率的影响。

6. 将恒温槽温度调至 (35±0.1)℃，同法测量不同浓度 HAc 的电导率，列于表 1.5-2。

表 1.5-2 (35±0.1)℃ 时不同 HAc 浓度的电导率

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	κ		$\frac{c}{\kappa}$	$K_c^\ominus$	Δ_m^∞
	测量值	平均值			
0.0005					
0.0010					
0.0050					
0.0100					
0.0500					
0.1000					

7. 实验结束后，先关闭各仪器的电源，用蒸馏水充分冲洗电导池和电极，并将电极浸入蒸馏水中备用。

2. 掌握确定电位滴定终点的方法。
3. 学会使用 ZD-2 型自动电位滴定计。

【基本原理】

用电位分析法测定弱酸离解常数 K_a ，是用玻璃电极、饱和甘汞电极和待测试液组成下列原电池：

$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \mid \text{玻璃膜} \mid \text{试液} \parallel \text{KCl}(\text{饱和}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$
溶液的 pH 由下式表示：

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{标}} + \frac{E - E_{\text{标}}}{0.059} \quad (1.5-8)$$

式中， $\text{pH}_{\text{标}}$ 为标准缓冲溶液的 pH； E 、 $E_{\text{标}}$ 分别为以待测试液和标准缓冲溶液组成的原电池的电动势。

测定时，先用标准缓冲溶液定位，然后用 NaOH 标准溶液滴定弱酸溶液，滴定过程中溶液的 pH 值可直接在 pH 计上显示出来。

若以 pH 值对滴定体积 V 、 $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ 对 V 以及 $\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$ 对 V 作图，可求出滴定终点，或用二级微商法算出终点体积。

根据终点体积，可计算弱酸的原始浓度，进而计算终点时弱酸盐的浓度 $c_{\text{盐}}$ 。

弱酸的 K_a 由下式计算：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_{\text{盐}}} \quad (1.5-9)$$

$$\text{则} \quad K_a = \frac{K_w c_{\text{盐}}}{[\text{OH}^-]^2} \quad (1.5-10)$$

【仪器与试剂】

仪器：ZD-2 型自动电位滴定计 1 套；pH 玻璃电极及饱和甘汞电极各 1 支。

试剂：0.1000mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液；0.1000mol·L⁻¹ 一元弱酸，如醋酸等；0.05mol·L⁻¹ 混合磷酸盐标准缓冲溶液（pH=6.88，20℃）；0.05mol·L⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾溶液（pH=4.00，20℃）。

【实验步骤】

1. 将仪器的选择开关处于 pH 挡。pH=4.00(20℃) 的标准缓冲溶液置于 100mL 小烧杯中，放入搅拌子，插入电极，开动搅拌器，进行定位。再以 pH=6.88(20℃) 的标准缓冲溶液校核，所得读数与测量温度下该缓冲溶液的标准值 pH 之差应在 ±0.05 单位之内。

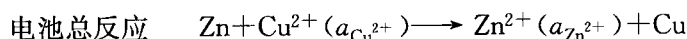
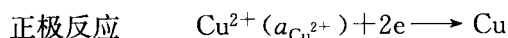
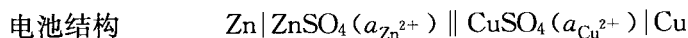
2. 准确移取 25.00mL 0.1000mol·L⁻¹ 一元弱酸溶液，至一干净 50mL 烧杯中。摘去饱和甘汞电极的橡皮帽，检查内电极是否浸入饱和 KCl 溶液中，如未浸入，应补充饱和 KCl 溶液。在电极架上安装好玻璃电极及饱和甘汞电极，并使饱和甘汞电极稍低于玻璃电极，以防止烧杯底碰坏玻璃电极薄膜。烧杯置于滴定装置的搅拌器上，将电极架下移，使 pH 玻璃电极和饱和甘汞电极插入试液。由碱式滴定管逐渐滴加 0.1000mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液，并在搅拌的条件下读取 pH 值。刚开始滴定时 NaOH 溶液可多加一些，然后逐渐减少，接近终点时每次加 0.1mL。

3. 用二级微商法算出终点 pH 值后，可用 ZD-2 型自动电位滴定计进行自动滴定。

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (1.6-3)$$

式中, F 为法拉第常数 (96485C); z 为原电池发生一单位进度反应时得或失电子的物质的量; E 为可逆电池的电动势。故只要在恒温、恒压下, 测出可逆电池的电动势 E , 即可求出原电池的各热力学函数。反之, 由原电池的各热力学函数, 可求出可逆电池的电动势 E 和浓度系数。

书写电池的结构图示式, 必须规范。以 Cu-Zn 电池为例, 电池结构的书写、电动势和电极电势的表达式为:



根据能斯特方程, 电池电动势与各物质活度间的关系为:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (1.6-4)$$

式中, $E^\ominus$ 为在标准条件下溶液中锌和铜离子活度 ($a_{\text{Zn}^{2+}}$ 和 $a_{\text{Cu}^{2+}}$) 以及锌和铜活度均等于 1 时的电池电动势 (即原电池的标准电动势)。假设 Cu、Zn 为纯固体, 它们的活度为 1, 则式(1.6-4) 可简化为:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (1.6-5)$$

由于整个电池反应由两个电极反应组成, 因此, 电池电动势的表达式为正、负两电极电势之差。若正极的电极电势为 φ_+ , 负极的电极电势为 φ_- , 则有:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (1.6-6)$$

由于某电极电势的绝对值无法测定, 因此必须选择某一电极作为电极电势的参考标准。现在, 手册上所列的电极电势均为相对电极电势, 即以标准氢电极作为参考标准 (标准氢电极是氢气压力为一标准大气压、溶液中 a_{H^+} 为 1, 规定其电极电势为零)。将标准氢电极与待测电极组成电池, 标准氢电极为负极, 所测得的电池电动势就是待测电极的电极电势。由于氢电极使用不方便, 因此常用另外一些易制备、电极电势较为稳定的电极作为参比电极。常用的参比电极主要有: 甘汞电极、银-氯化银电极等。这些参比电极与标准氢电极比较而得的电极电势, 已精确测出。

可逆电池具有较好的重现性与稳定性。可逆电池必须具备的条件为: ①电极反应必须可逆; ②电池在工作 (充放电) 时, 通过的电流必须无限小, 此时电池可在接近平衡状态下工作; ③电池中所进行的其它过程必须可逆。如溶液间无扩散、无液体接界电势等。因此, 在制备可逆电池、测量可逆电池的电动势时, 应符合上述可逆电池条件。在精确度不很高的测量中, 常用正、负离子迁移数比较接近的电解质构成“盐桥”, 减小液体接界电势。要达到测量工作电流零的条件, 必须使电池在接近热力学平衡的条件下工作。用对消法可达到测量原电池电动势的目的, 可实现测量工作电流零的条件。电位差计就是根据对消法这一原理设计而成的。电位差计测量电池电动势的原理和使用方法, 详见本丛书第一分册。需注意: 不能用伏特计直接测量电池的电动势, 因为此伏特计在测量过程中有电流通过, 使电池处于非

平衡状态,测出的结果为两电极间的电势差,而不是电池电动势。

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

【仪器与试剂】

仪器:恒温装置 1 套, UJ-25 型电位差计, 检流计, 标准电池, 直流稳压电源, 铜电极 2 支, 锌电极 1 支, 电极管 1 只, 电极架。

试剂: $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ZnSO}_4$, $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$, $0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$, 饱和甘汞电极 1 支, 饱和 KCl 溶液。

【实验步骤】

1. 电极制备

(1) 铜电极的制备 将铜电极在 1:3 稀硝酸中浸泡片刻, 除去氧化物后, 用水冲洗干净。以此电极作为负极, 另一铜板作正极在镀铜液中镀铜(镀铜液组成为: 每升溶液中含 $125\text{g CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $25\text{g H}_2\text{SO}_4$, 50mL 乙醇), 控制电镀过程电流为 20mA , 电镀 20min , 得表面呈红色的 Cu 电极, 洗净后放入 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 溶液中, 备用。

(2) 锌电极的制备 将锌电极在稀硫酸溶液中浸泡片刻, 除掉锌电极上氧化层。取出后, 先用自来水洗涤, 再用蒸馏水淋洗, 最后浸入饱和硝酸亚汞溶液中 $6\sim 10\text{s}$, 使锌电极表面上有一层均匀的汞齐。取出后, 先用滤纸擦拭锌电极, 再用蒸馏水洗净(汞有剧毒, 用过的滤纸不能乱丢, 应放于指定地方)。洗净后的锌电极, 浸入 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ZnSO}_4$ 溶液中, 待用。

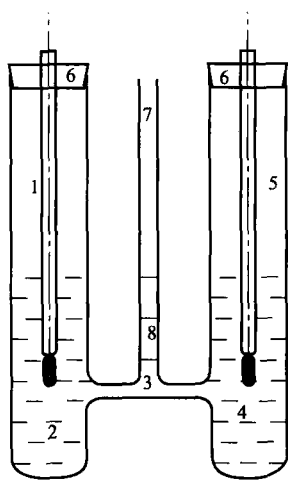
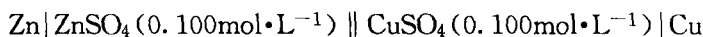


图 1.6-1 电池结构

- 1—锌电极; 2— ZnSO_4 溶液;
3—盐桥; 4— CuSO_4 溶液;
5—铜电极; 6—橡皮塞;
7—插温度计或甘汞电极;
8—饱和 KCl 溶液

2. 控制恒温浴温度为 $(25\pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。

3. 按图 1.6-1 构成如下电池:



将该电池置于恒温浴中, 恒温 $15\sim 20\text{min}$ 。

4. 根据电位差计测量电池电动势的原理和使用方法(详见本丛书第一分册), 正确连接电位差计和测量电路。

5. 根据标准电池电动势的温度校正公式:

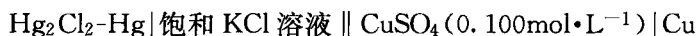
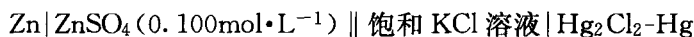
$$E^t = E^{20} - [39.94(t-20) + 0.929(t-20)^2 - 0.009(t-20)^3 + 0.00006(t-20)^4] \times 10^{-6}\text{V}$$

计算室温下所用标准电池的电动势值。

6. 根据已计算室温下所用标准电池的电动势值, 对电位差计的工作电流进行标定或核准。具体操作步骤和方法详见第一分册相关内容。

7. 测定上述铜锌电池的电动势。

8. 依步骤 2~7 的同样方法, 分别构成下列各电池并测定其电池电动势:



极极化。为此请注意以下几点：①测量前可初步估算被测电池的电动势大小，以便在测量时能迅速找到平衡点；②要选择最优实验条件使电池处于平衡状态；③判断所测量的电动势是否达平衡电势，通常在 15min 左右的时间内，等间隔测量 3~5 个数据，若这些数据在平均值附近摆动，偏差小于 $\pm 0.5\text{mV}$ ，则可认为已达平衡。

3. 电池电动势测量除了可以测量电池的电动势、评价电池质量好坏外，还可测量液界电势、电解质活度及其活度系数、平衡常数等，可设计相关实验。

【参考文献】

1. 孙尔康，徐维清，邱金恒编. 物理化学实验. 南京：南京大学出版社，1998.
2. 刁国旺，阙锦晴，刘天晴编著. 物理化学实验. 北京：兵器工业出版社，1993.
3. 杨文治主编. 物理化学实验技术. 北京：北京大学出版社，1992.
4. 清华大学化学系物理化学教研室编. 物理化学实验. 北京：清华大学出版社，1991.

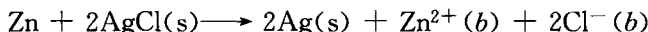
实验 1.7 电解质溶液活度系数的测定

【实验目的】

1. 掌握用电动势法测定不同浓度电解质溶液平均离子活度系数的基本原理和方法。
2. 学会锌电极和 Ag/AgCl 电极的制备与处理。

【基本原理】

以电池： $\text{Zn}(\text{s})|\text{ZnCl}_2(\text{b})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$ 为例说明用电动势法测定电解质溶液平均离子活度系数的基本原理。电池反应为：



该电池的电动势可根据能斯特方程计算：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2}{a_{\text{Zn}} a_{\text{AgCl}}^2} \right) = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2) \quad (1.7-1)$$

式中， $E^{\ominus}$ 为电池的标准电动势； $a_{\text{Zn}^{2+}}$ 和 $a_{\text{Cl}^{-}}$ 为 Zn^{2+} 和 Cl^{-} 的活度。由于电解质溶液中不存在单独的正离子或负离子，所以目前没有任何严格的实验方法可以直接测得单个离子的活度和活度系数。为此采用电解质的离子平均活度 $a_{\pm}$ 。平均活度 $a_{\pm}$ 与平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 、平均质量摩尔浓度 $b_{\pm}$ 之间的关系为：

$$a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2 = a_{\pm}^3 = \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} \right)^3 \gamma_{\pm}^3 \quad (1.7-2)$$

将式(1.7-2)代入式(1.7-1)得，

$$E = E^{\ominus} - \frac{3RT}{2F} \ln \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} \right) - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} \quad (1.7-3)$$

或

$$E + \frac{3RT}{2F} \ln \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} \right) = E^{\ominus} - \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} \quad (1.7-4)$$

根据 Debye-Hückel 极限公式，

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |Z_{+} Z_{-}| \sqrt{I} \quad (1.7-5)$$

对 2-1 型电解质， $I = 3b$ ， $Z_{+} = 2$ ， $|Z_{-}| = 1$ ，在稀溶液范围内， $\ln \gamma_{\pm}$ 与 $\sqrt{b}$ 之间呈直线关