

物化实验讲义

(2)

上海第一医学院药学系

1979. 7

目 录

实验 8	溶体的蒸气压测定-----	1
实验 9	溶解热的测定-----	5
实验 10	部分互溶二元系相图的绘制-----	10
实验 11	固体—液体界面上的吸附-----	11
实验 12	乙酸乙酯皂化反应速度的研究-----	13
实验 13	溶胶的制备和净化-----	16
实验 14	动电位的测定-----	20
实验 15	粘度法测定动物胶的等电点-----	23
实验 16	凝胶-----	26

实验 8 液体的蒸汽压测定

目的：测定各温度时的蒸汽压并绘出蒸汽压曲线，并算出液体的蒸发潜热。

原理：液体中当某些分子向液面运动并具有足够能量，足以克服其他分子对它的吸引力时，则可以从液体逃逸到液面以上变成蒸气而具有一定的压力，由于蒸气密度逐渐增加，又因为蒸气分子不断地运动，故结果有一部分分子返回液体，如此当单位时间内从液体逃逸出去的分子数和返回液体的分子数相等时则液相和气相间建立平衡，如果温度不变则平衡时的蒸汽压力也保持一定数值。这时的蒸汽压力，称为此液体在该温度下的饱和蒸气压，饱和蒸气压随温度增加而增加，当增加到某一温度时，液体的蒸气压与外压相等则此温度即为该液体的沸点，所以对于任何一种液体它的沸点常随外压改变而改变，如果外界压力降低则其沸点亦降低，反之亦然，当外压等于 760 毫米水银柱时的沸点称为正常沸点，蒸气压与温度的关系，可用 Clausius Clapeyron 方程式来描述即

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

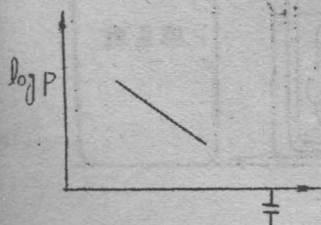
若 ΔH_v 在不大的温度范围内为常数，将上式积分即得：

$$\ln p = \frac{-\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

或

$$\log P = \frac{-\Delta H_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

此为直线方程式若将 $\log P$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图则得下列图形：



$$\text{直线的斜率 } m = \frac{-\Delta H_v}{2.303R}$$

由此斜率算出的气化热定在某一温度范围内气化热的平均数。Clausius

Clapeyron方程式又一表示法：

将①式在 P_1, P_2 及 T_1, T_2 之间取定积分则得：

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

或
$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_V}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

如果两种温度下的蒸气压力为已知则通过上式亦可计算该液体在这两个温度范围内的平均气化热。

蒸气压力的测定：

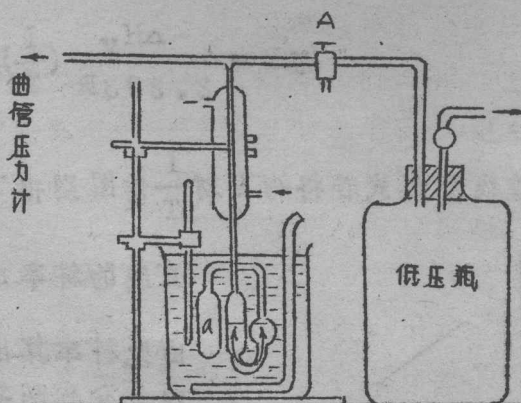
所有测定蒸气压力的方法大致可分为两类：

- ① 动力法 (dynamic method) ;
- ② 静止法 (Static method) .

本实验系根据等压法 (动力法的一种) 来测定纯液体在各种不同温度下的蒸汽压力，即在一封闭等压计内，装有所需要测定的液体，并使其与水银压力计相连接，先测量液体的正常沸点，然后逐渐降低液面上的外压则液体可在较低的温度之下沸腾，屡次读取外压和沸点，这也就等于测得了不同温度之下的液体的蒸气压力，从而计算该液体的气化热。

仪器和物品：一蒸气压力计，1000 ml 烧杯冷凝管，开口U形水银压力计、铁架、铁夹、酒精灯、4 加仑瓶、三路活塞抽气机、温度计。

仪器装置如下图，等压计以磨砂玻璃接头与回流冷凝管连接冷凝管左边与水银压力计相连接右边与三路活塞 (A) 相通三路活塞的一支管通到低压瓶，另一管通空气 低压瓶与抽气瓶连接。



手续：洁净并干燥等压计盛满液体约 $\frac{2}{3}$ 配集如前图，关闭 A，抽气细察此仪器是否漏气若紧密不漏，旋转 A 使仪器通大气将水浴加热，直至管中液体开始沸腾待足够液体凝结于等压计的阻气阀 (trap) 后继续沸腾 1 - 2 分钟，以除去液体与阀间全部空气然后停止加热待阻气阀的两边液面相平时（液体与阀间的蒸气压力等于外压）立刻读取沸点，此时的外压即等于外界大气压力，此后应迅速旋转 A 使与低压瓶相通待减少压力 5-10 厘米立刻将 A 关上，此时等压计中液体由于外压的降低而又开始沸腾，稍等片刻，由于水浴的温度逐渐降低，阻气阀两端的液面又趋于相平，在相平的一瞬间，应同时读取沸点，和水银压力计的两边水银高度读得读数以后再迅速旋转 A，使与低压瓶相同，重复以上步骤，直至浴内温度降到 25° 或 30° 约需 8-10 次，最后移去抽气瓶并从 A 中徐徐导入空气使球内液体达大气压最后读取外界大气压力。

注意点：

① 水浴中的水应不断搅动以保持温度恒定，如需使烧杯中的水冷却一些，可用虹吸管移去一部分水，小心加入少许冷水。

② 每次读数时，沸点和水银压力计之两边水银面，应同时读取，并应在读数后迅速将仪器与低压瓶连通片刻，使外压力低于内部压力，以避免空气吸回球中，这些操作步骤如开始时不能熟练，同组者宜适当分工，密切配合，动作敏捷，特别是活塞 A 的控制必须事先应预习数次，以便在实验时易于掌握。

③ 如欲将低压瓶抽气，在关抽气机时，应先使干燥塔通大气以免油泵中的油吸回塔中。

④ 装液体于等压计中时，因等压计是封闭的，故必须用排气法制取，即先在等压计中倒入一部分液体然后将它放在热水浴中，而将等压计中一部分空气赶出，然后再使其冷却，由于空气的冷缩，而将所欲装的液体吸入球中。

数据处理：

① 水银压力计一边通向大气，故可由大气压力及每次两边水银面之高度差而算得。每次仪器中之真实压力，这些压力即为每一温度

下之液体蒸气压（因在沸点时，液体蒸气压和外压相等）。

② 以蒸气压的对数 $\log P$ 对绝对温度之倒数 $\frac{1}{T}$ 作图。

③ 应用 Clausius Clapeyron 方程式计算相差较小而在直线上的两个温度之间的平均气化热。

$$\Delta H = \frac{2.303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

数据：

研究之液体：

实验时大气压力：

蒸汽压 = 大气压 - 左右压力差

温度 (t)	改正温度	$\frac{1}{T}$	水银压力计上读数			蒸气压 (P)	$\log P$
			左	右	相差		

水银温度计读数之改正

（只指水银柱露出外部之误差）

普通水银温度计所示温度之误差，可分为①仪器本身之误差；②水银柱露出外部之误差。

(1) 项误差用标准温度计校出一般误差不大 $0^\circ - 100^\circ$ 间平均误

差在 0.1° 以内。

(2) 项误差由于露在外部空气中之水银柱与水银球部有温度差别而且水银之膨胀系数大于玻璃，若球部水银温度较高，则使观察温度低于真实温度，反之则大于真实温度。

误差改正值常用下式计算得之

$$t_c = t_o + 1.6 \times 10^{-4} \Delta t_E (t_o - t_M)$$

t_c 为改正读数

t_o 温度计读数

t_M 近似的为露出水银柱的中部周围空气的温度（通常就用室温代表）。

Δt_E 露出水银柱的度数

1.6×10^{-4} 为水银在玻璃管中之显示膨胀系数当作为常数。因此，准确校正温度时，水银柱须全部浸入与水银球部相同温度之气浴中水银温度计之其他误差和一般的校准方法，可参考 Daniels 等著实验的物理化学。

实验 9 溶解热的测定

目 的

1. 测定盐在水中的溶解热。
2. 掌握电热法测求量热计的水当量和溶液的热容。

原 理

溶解热有积分溶解热和微分溶解热两种。本实验中所称的溶解热是指积分溶解热而言的。积分溶解热与物质溶解后所形成的溶液的浓度有关，溶液愈稀，溶解热愈大，当溶液很稀时，溶解热最大，达到极值。

盐在水中溶解的过程主要是盐的晶格的破坏和离子的溶剂化。也就是说，盐的溶解热 ΔH_S 是破坏盐的晶格的热效应 ΔH_1 和离子溶剂化的热效应 ΔH_2 两者之和，即：

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (12)$$

晶格的破坏是吸热效应， ΔH_1 是正值；离子的溶剂化是放热效应， ΔH_2 是负值。因此，根据式(12)， ΔH_S 可能是正值，也可能是负值（表 8）。

设盐在水中溶解时体系的温度变化为 ΔT ，溶液的比热为 C ，量热计的水当量为 W （量热计的水当量是量热计及其内含物的热容量相当于多少克水的量），盐在水中的溶解热可以通过下式算得：

$$n\Delta H_S = ((G+g)C+W)\Delta T_S \quad (13)$$

表 8 某些盐的溶解热

盐	H ₂ O 的克分子数/克分子盐	$\Delta H_S^{291^\circ K}$ (千卡/克分子)
NH ₄ Cl	200	3.83
KCl	200	4.4
KNO ₃	200	8.5
ZnSO ₄	400	-18.5
CuSO ₄	300	-15.8
KI	200	5.11
CuSO ₄ · 5H ₂ O	400	2.75

式中 n 是盐的克分子数， g 是盐的重量， G 是水的重量。如以 M 表示盐的分子量，则：

$$\Delta H_S = ((G+g)C+W)\Delta T_S \cdot \frac{M}{g} \quad (14)$$

式(14)中 G 、 g 、 M 和 ΔT_S 都是已知值或实验值，求得 W 和 C 值后，即可算出 ΔH_S 。

下面介绍电热法测定量热计的水当量。

根据焦耳 (Joule) 热功当量原理，在量热计的水中放置一个电热器，于电热器热阻丝两端施加电压 E 伏特，流过电流 I 安培， t 秒钟后，设量热计的水温升高 ΔT_W ，则：

$$\frac{EIt}{4.183} = (W+G)\Delta T_W \quad (15)$$

式(15)左边一项表示电热器上施加的电能，其中 4.183 是将焦耳单位换算为卡单位的换算因子；式(15)右边项表示量热计及其内含物所获得的以热的形式传递进来的能量。因为 E 、 I 、 t 、 G 和 ΔT_W 都是实验值，将这些数值代入式(15)后，便可求得水当量 W 。

溶液的比热 C 值也可用电热法求得。设在溶液中电热器热阻丝的两端施加电压 E' 伏特，流过电流 I' 安培， t' 秒钟后量热计的温度升高 ΔT_C ，同样，根据热功当量原理：

$$\frac{E'I't'}{4.183} = ((G+g)C+W)\Delta T_C \quad (16)$$

这里 G 、 g 和 W 都是已知值，与实验值 E' 、 I' 、 t' 和 ΔT_C 一起代入式(16)，即可算得 C 值。

在求得 C 值后，把已知各值和实验值 ΔT_S 代入式(14)，可以算得溶解热 ΔH_S 。

上述测定溶解热的原理和方法也适用于其它固体或液体物质的溶解热的测定。

仪 器 与 药 品

量热计全套：包括 1000 毫升杜瓦瓶（或广口热水瓶）1 只，柏克曼温度计 1 支，放大镜 1 只，搅拌器 1 只，电热器 1 只（可以用一根电阻约为 5 欧的 26 号镍铬丝绕成螺旋状，放入一 U 形硬质玻管中

制成简易电热器，使用时管内灌入石蜡油）；竹表1只；安培计（0~1.5安）1只；伏特计（0~10伏特）1只；变阻器1只；电键1只；6伏蓄电池1只；粗颈小漏斗1只（漏斗颈部塞一团棉花）；蜡光纸1张；干燥器1只；100毫升烧杯1只；0~50° $\frac{1}{10}$ 刻度温度计1支；双刻度5.00毫升容量瓶1只；表8中干燥纯盐粉末1种。

实 验 手 续

1. 用容量瓶量取500毫升蒸馏水（温度与室温同），在量水前后用受皿天平称衡到0.1克，然后把蒸馏水倒入干净杜瓦瓶中（瓶中温度最好事先调节得与室温相同）。

2. 调节柏克曼温度计，使温度计插入水中时，汞柱在刻度2°附近。

3. 准确称取待测物若干克（待测物的克分子数与水的克分子数之比应为1:200或1:300）于蜡光纸上，置于干燥器内备用。

4. 将各项设备装置如图14所示。

5. 开动搅拌器，5分钟后每隔30秒钟读柏克曼温度计1次，连续读10次。

6. 读到第10次时，立即关上电键，记录时间，同时记下安培计和伏特计读数（事先用变阻器把安培计调节在0.4安左右，把伏特计调节在3伏特左右），然后每隔10秒钟读温度1次，当温度升高

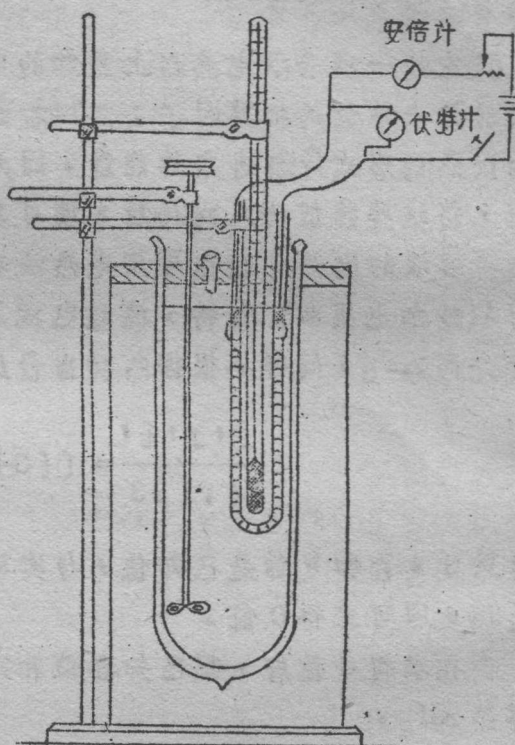


图14 量热计

约 $0.5^{\circ}\sim 1^{\circ}$ 时，开启电键，并记录时间。继续每隔 10 秒钟读温度 1 次，一直到温度变化平稳或回降后，再每隔 30 秒钟读温度 1 次，连续读 10 次。

7. 重复手续 5，至第 5 分钟结束时把称衡好的待测物粉末迅速地从粗颈小漏斗倒入杜瓦瓶中（倒完后仍用棉花团塞住颈口），每隔 10 秒钟读温度 1 次，到温度变化渐趋平稳后，再每隔 30 秒钟读温度一次，连续读 10 次。

8. 重复手续 5 和 6，测求溶液的比热。

9. 停止搅拌，倒出溶液，将杜瓦瓶洗净，揩干。如果时间容许，重复手续 1~8 一次。

结 果 处 理

1. 在测求水当量、溶解热、溶液的比热时，量热计与室温有热交换，同时搅拌器做功，会使量热计温度增高。为此，须采用作图法来确定式 (14)、(15) 和 (16) 中的 ΔT 。图 1-5 是测定量热计水当量时的温度—时间图。图中 AB 线代表通电前的情况，BC 代表通电的阶段，CD 代表通电后温度回降或变化平稳的阶段。从 B、C 两点作垂线，交横轴于 P 和 O。于 P 和 O 的中点作垂线 NM，交 AB 和 DC 延长线于 R 和 Q，RQ 即为所求的温度升高值 ΔT_w 。仿此可以求得 ΔT_c 和 ΔT_s 。

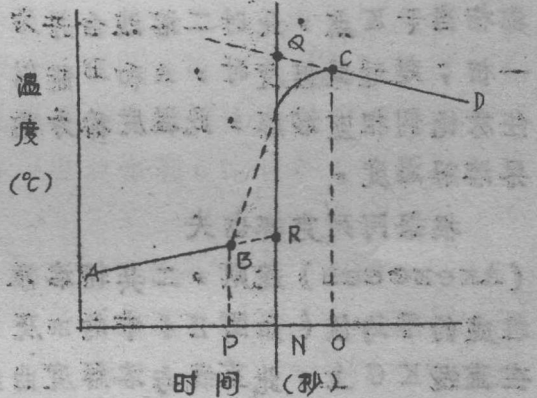


图 1-5 温度—时间图

2. 应用方程式 (15)、(16) 和 (14) 算出水当量、溶液的比热和盐水在水中的溶解热。

3. 与表 8 中的已知值比较，算出溶解热的相对误差。

4. 计算溶解热的相对误差。

5. 计算溶解热的绝对误差。

实验10. 部分互溶二元系相图的绘制

目 的

1. 绘制部分互溶二元系液体的溶解度曲线。
2. 从溶解度曲线确定二元系的临界溶解温度。

原 理

若A和B二液体在某温度时部分互溶，则当A或B过量时，体系分成两层。一层是A溶于B的饱和溶液；另一层是B溶于A的饱和溶液。它们的组成随温度而变，如图24所示。在温度T时，二共轭溶液的组成相当于a点及b点，在温度T'时，相当于a'及b'。当温度升到 T_K 时，二共轭溶液的组成都相当于K点，此时二溶液合并为一相；超过此温度时，A和B能以任意比例相互溶解，此温度称为临界溶解温度。

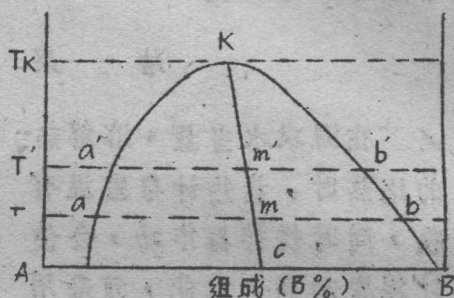


图24 部分互溶二元系相图

根据阿列克赛也夫 (Алексеев) 规则，二共轭溶液组成的平均值 (如图24中的m及m')与温度成直线关系，也即都落在直线KC上，此直线与溶解度曲线的交点就是临界溶解温度。

仪 器 与 药 品

2.5×18 厘米试管1支；1000毫升烧杯1只；0°~100°/10 刻度温度计1支；空气套管1支；0°~100°C1度刻度温度计1支；搅拌器1根；2毫升和5毫升吸量管各1支；纯苯酚。

实 验 手 续

1. 装置仪器如图25所示。
2. 在试管中加入5克苯酚 (称量准确到0.1克；苯酚腐蚀性大，而且容易潮解，称量时必须小心)，然后加入2.5毫升蒸馏水 (保持

管内混合物的液面低于水浴的液面)。

3. 将水浴加热到 80° 左右, 同时搅拌混合液。当混合物由混浊变为澄清时, 读取温度。然后将套管连同试管提出水面, 不断搅拌, 使混合液逐渐冷却, 注意并记录混合物由澄清变成混浊时的温度。此二温度的差值不应超过 0.2° , 否则必须重复上述加热和冷却的操作, 直到符合上述要求为止。温度升高和降低得愈慢, 两个温度则愈接近, 其平均值作为混合物的溶解温度。

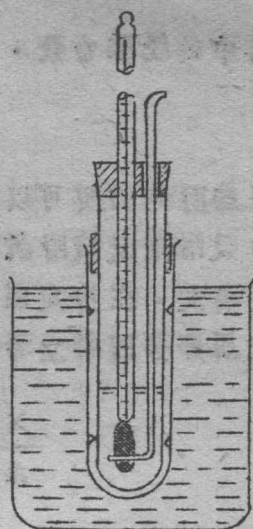


图 2.5 测定溶解温度的仪器装置

4. 在试管中分批加入蒸馏水, 每次加 0.5 毫升, 共 5 次, 此后每次加 1 毫升, 在逐次加水测定时, 溶解温度会先升高而后降低。当此温度越过一最高值后, 每次加 2 毫升蒸馏水, 共 2 次, 以后每次加 4 毫升, 直到溶解温度降到 40° 以下为止。

结 果 处 理

1. 计算各次加水后混合液中苯酚的重量百分组成, 将各组成和对应的溶解温度列成一表。

2. 以温度为纵坐标, 组成为横坐标, 作苯酚-水体系的溶解度曲线。3. 利用阿列克赛耶夫规则求出临界溶解温度。

实验 1.1 固体-液体界面上的吸附

目 的

借活性炭在醋酸溶液中的吸附为例, 验证弗劳因特立希 (Freundlich) 固-液界面吸附等温式, 并测求活性炭-醋酸吸附

等温式中的经验常数。

原 理

某些固体物质可以从溶液中将溶质吸附在它的表面上。吸附量的大小与吸附剂及吸附质的种类、温度、吸附剂的比表面、吸附质的平衡浓度有关。在指定温度下，对于一定的吸附剂和吸附质来说，吸附量可以用弗劳因特立希经验方程式须表：

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad (33)$$

式中 m 是吸附剂的量， x 是吸附质被吸附的量， x/m 称为吸附量， C 是吸附平衡时溶液的浓度， k 与 n 是两个经验常数。

上式的对数形式是：

$$\log \frac{x}{m} = n \log C + \log k \quad (34)$$

如以 $\log \frac{x}{m}$ 对 C 作图，可得一直线，直线的斜率是 n ，截矩是 $\log k$ ，由此可求出 k 和 n 。

仪 器 与 药 品

250毫升碘量瓶 6 个；50毫升滴定管 3 支；150毫升锥形瓶 8 个；漏斗 3 只；10毫升、20毫升、25毫升移液管各 2 支；0.4N 醋酸溶液；0.1N NaOH 标准溶液；酚酞指示剂；活性炭。

实 验 手 续

1. 在 6 个干洁的碘量瓶上分别标以号码，并在各瓶中称入约 2.5 克（准确到 0.01 克）活性炭。然后用两支滴定管按下表所列的量于 6 个碘量瓶中分别加入蒸馏水和 0.4N 醋酸溶液。塞好碘量瓶，半小时内时时振摇。

瓶 号	1	2	3	4	5	6
蒸馏水 (毫升)	100	50	25	15	8	4
0.4N 醋酸溶液 (毫升)	0	50	75	85	92	96

2. 滤去活性炭，弃去最初一小部分滤液，将其滤液收集在另一干洁的锥形瓶中。

3. 于第1、2号瓶内各取10毫升滤液，于第3、4号瓶内各取25毫升滤液，于第5、6号瓶内各取40毫升滤液，分别用标准NaOH溶液进行滴定。每个滤液都应重复滴定一次。

4. 最后，用标准NaOH溶液滴定醋酸溶液的初浓。

结 果 处 理

1. 计算吸附前各瓶中醋酸溶液的浓度 C_0 。

2. 计算各瓶中吸附后平衡浓度 C 。

3. 用下式计算各瓶中醋酸被活性炭吸附的量 x ：

$$x = [(C_0 \times 100) - (C \times 100)] \times \frac{60.05}{1000}$$

一般可以用 $C_0 - C$ 代表 x 。

4. 将 x/m 、 C 、 $\log x/m$ 、 $\log C$ 列成一表。

5. 绘制 x/m 对 C 的吸附等温线。

6. 绘制 $\log x/m$ 对 $\log C$ 图，并从图上求出经验常数 k 和 n 。

实验12 乙酸乙酯皂化反应速度的研究

目 的

1. 利用电导法测定乙酸乙酯的皂化反应速度，并验证其为二级

反应。

2 巩固测定电解质溶液导电度的方法。

原 理

乙酸乙酯的皂化反应为：



已知此反应为二级反应。若二反应物的初浓相同，则二级反应方程式为：

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x}$$

式中 a 是初浓， x 是反应到 t 时生成物的浓度， k 是反应速度常数。

皂化反应的速度可通过反应溶液导电度的变化来决定。因为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 都是非电解质，它们的导电度极小， Na^+ 离子在反应前后浓度没有变化，所以其导电度也没有变化。在此反应过程中，溶液导电度的变化取决于 OH^- 离子和 Ac^- 离子浓度的变化。在 25° 时 OH^- 离子的无限稀释当量电导为 $198 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^2$ ， Ac^- 离子的无限稀释当量电导为 $40.9 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^2$ 。随着反应的进行， OH^- 离子逐渐被 Ac^- 离子所代替，溶液的导电度逐渐降低。在稀溶液中，由于强电解质的导电度与其浓度成正比，且溶液的总导电度是溶液中各电解质导电度之和，因此：

反应开始时溶液的导电度 $L_0 = K_1 a$ ；

反应终了时溶液的导电度 $L_\infty = K_2 a$ ；

反应到 t 时溶液的导电度 $L_t = K_1 (a-x) + K_2 x$

式中 K_1 、 K_2 是比例系数，它们与 NaOH 和 NaAc 的性质及电导池常数有关。由上面三式可得：

$$\frac{x}{a-x} = \frac{L_0 - L_t}{L_t - L_\infty}$$

因此，

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{L_0 - L_t}{L_t - L_\infty} \quad (39)$$

或，

$$L_t = \frac{L_0 - L_t}{kat} + L_\infty \quad (40)$$

若用电导法测定反应过程中溶液的导电度 L_t ，及反应开始时溶液的导电度 L_0 。（用进行皂化反应的 NaOH 溶液稀释一倍来进行测定），并将 L_t 对 $\frac{L_0 - L_t}{t}$ 作图，则可得一直线，直线的斜率等于 $1/ka$ ，因此反应速度常数：

$$k = \frac{1}{a \times \text{斜率}}$$

仪 器 与 药 品

恒温器1套；电导池1只；高周电阻箱1只；滑线电桥1个；振荡器（或蜂鸣器）和电眼示零器各一；订表1只；25毫升移液管2支；锥形瓶2只；0.02N $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 标准液；与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 等浓度的 NaOH 溶液（不含 Na_2CO_3 ），稀释一倍的 NaOH 溶液；全部溶液都用电导水配制。

实 验 手 续

1. 调节恒温器到 25° 。

2. 用移液管置25毫升0.02N $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 标准液于第一个锥形瓶中，置等浓度的 NaOH 溶液25毫升于第二个锥形瓶中。将此二瓶溶液盖上塞子，然后放于恒温器中。

3. 取稀释一倍的 NaOH 溶液淋洗电导池数次，然后装入溶液。将电导池放入 25° 恒温器中恒温，10分钟后，测定其电阻，其倒数即为反应开始时溶液的导电度 L_0 。